

学 位 論 文

南極ドームふじ氷床コア中の金属成分解析による

エアロゾル気候変動の復元

2015 年 3 月

山形大学大学院理工学研究科

佐藤 弘康

学 位 論 文

南極ドームふじ氷床コア中の金属成分解析による  
エアロゾル気候変動の復元

2015 年 3 月

山形大学大学院理工学研究科

佐藤 弘康

## 要旨

近年、大気中の  $\text{CO}_2$  を代表とした温室効果ガス増加による温暖化などの地球環境や気候の諸問題について、国際的な関心が高まっている。これら環境や気候に関わる観測は多数実施されており、将来的な環境変動や気候予測に必要な数値モデルの検証材料となるために注目されている。しかし、観測機器を用いた現在の気象、気候の解析データは数十年程度の時間スケールしかもたないため、より長期的な変動を理解することは困難である。そこで過去の長期変動を解析するため、時間スケールの大きな古環境と古気候の解析も数多くなされてきた。その中でも氷床コアは他の古気候記録に比較して時間分解能が極めて高く、過去数十万年まで連続的なデータが得られるという特徴がある。

これまでに氷コアの解析結果から過去の気候、環境を復元する試みは多数行われている。その中で、氷コア中の金属成分は気候変動と密接に関わりのあるエアロゾルの供給源や環境を知るための重要な要素の一つである。これまで、氷コア中金属については溶存イオン種の解析が主に研究されてきた。一方で、氷コア中の金属成分については難溶性金属の重要性が指摘されている。そのため、氷コア中金属成分の研究は、溶存成分の測定だけでは不十分であり、不溶性粒子の測定が重要となる。難溶性金属成分については濾過捕集粒子中の金属成分測定や酸可溶成分測定などが行われているが、これらは粒状物全てを測定する方法としては不十分である。そこで、本研究ではマイクロ波酸分解法を用いてドームふじ氷コア中の粒状物を全分解して全金属濃度を測定することで、古気候および環境変動を復元することを目的とした。特に、大気循環や海水準の変動に大きく関わる鉍物および海塩粒子フラックスの定量的評価とエアロゾルの金属組成に影響を及ぼす供給源の変遷および環境変動の評価を目的とした。

得られた金属全濃度からドームふじにおける鉍物および海塩エアロゾルフラックスを算出した。その結果、氷期最寒期におけるドームふじの鉍物エアロゾルフラックスは氷期に著しく大きな値を示し、間氷期の 4.9 倍を示した。一方で、海塩エアロゾルフラックスは氷期、間氷期で大きな差はなかった。これらの結果は、ドームふじにおいて鉍物エアロゾル

フラックスの変動が海塩エアロゾルのそれよりも著しく大きかったことを示唆している。

また、海塩エアロゾルは南極に近い海洋から供給されるため氷期-間氷期サイクルという時間スケールでは大きく変化しなかったものと考えられる。これは海塩エアロゾルの輸送は気候変動に伴う大きな気象条件の変化ではなく、より短い時間スケールの現象の影響を強く受けるためではないかと示唆される。各氷期の最寒期には南極氷床へ供給される鉱物エアロゾルフラックスが増大したが、これは海水準低下に伴う陸域面積の拡大、乾燥寒冷化に伴う乾燥地域の拡大、ダストストームの増加および子午面循環の強化によるものと考えられる。

Naを除く全ての金属元素は氷期に $EF_{cr}$ が1に近い値を示し、地殻起源エアロゾルの影響が大きかったことがわかった。また、MgおよびCaはACRと一部の間氷期で平均地殻組成や平均海水組成とは異なる組成を示すことが明らかとなった。これはACRにおいては通常と異なる供給源や供給過程でエアロゾルが供給されていた可能性を示唆する。間氷期には各元素の $EF_{cr}$ が高い値を示し、温暖湿潤な環境下で化学風化を受け細粒化した地殻起源エアロゾルが供給されていた可能性を示した。ただし、 $EF_{cr}Fe$ は特に温暖であったIG4およびIG2でのみ高い値を示し、これは比較的化学風化の影響を受けにくいFeの特性を反映したものと考えられる。 $EF_{cr}Ba$ はMBE前後を問わず間氷期に高い値を示すのに対して、 $EF_{cr}Sr$ および $EF_{cr}Mn$ はMBE以前の間氷期では1に近い値を示すという変動パターンの変化が見られた。海底堆積物などの記録からは、MBEを境にしてエアロゾルの粒径の変動パターンが変化することが指摘されている。このことからドームふじ氷コア中の金属化学組成の変動パターンと南極に輸送されるエアロゾルの粒径は関連している可能性がある。

## 目次

1. 序論 .....	1
1.1. 気候・環境プロキシとしての氷床コア中エアロゾル .....	1
1.2. グリーンランド氷床 .....	3
1.3. 南極氷床 .....	4
1.4. ドームふじ深層コア掘削計画 .....	5
1.5. 氷コア中難溶性金属の重要性 .....	6
1.6. 研究目的 .....	7
2. 分析方法 .....	8
3. 氷コアの年代 .....	9
4. 酸素同位体比変動と気候区分 .....	10
5. 鉍物および海塩粒子フラックス変動の復元 .....	11
5.1. はじめに .....	11
5.2. 結果と考察 .....	11
5.3. まとめ .....	17
6. 金属化学組成変動が示すエアロゾル気候 .....	18
6.1. はじめに .....	18
6.2. 結果と考察 .....	18
6.3. まとめ .....	23
7. 結論 .....	25
参考文献 .....	39
謝辞 .....	53

## 1. 序論

### 1.1. 気候・環境プロキシとしての氷床コア中エアロゾル

近年、大気中の  $\text{CO}_2$  を代表とした温室効果ガス増加による温暖化などの地球環境や気候の諸問題について、国際的な関心が高まっている。現在、これら環境や気候に関わる多くの観測が実施されており、様々な測器による定点観測や船舶観測、衛星観測などの継続的なデータが取得されているほか、計算機を用いた数値予測は近年急速に発達している。このように気候を観測し、理解を深めることは、将来的な環境変動や気候予測に必要な数値モデルの検証材料となるため注目されている。しかし、先に挙げた観測データは数十年程度の時間スケールしかもたないため、より長期的な変動を理解することは困難である。そこで過去の長期変動を解析するため、時間スケールの大きな古環境と古気候の解析も数多くなされてきた。古気候記録には海底、固定堆積物や樹木の年輪、サンゴなど様々なものがあるが、本研究では極地の氷床コアを取り扱う。氷床コアは他の古気候記録に比較して時間分解能が極めて高く、過去数十万年まで連続的なデータが得られるという特徴がある。南極大陸は過去の雪が降り積もり、圧密されて凍った大規模な氷床に覆われている。この氷床から採取された氷床コア試料は、これまでに得られた最古のものでは約 80 万年前にまで遡り、古気候を解析する上で極めて重要なものとなっている。また、氷床中には雪と共に過去の大気や海洋、地殻、火山、生物など地球上の様々な場所を起源とした物質、宇宙塵や隕石といった宇宙起源の物質など多くのものを保存している。これらの環境、気候シグナルを解析することで、我々は過去の気候や環境を知ることができる。

地球は太陽放射によって受ける熱エネルギーが緯度ごとに異なるため、熱的不均衡となり、異なる気圧帯を生じる。この気圧差によって大気は循環し、熱的不均衡を解消しようとする。さらに、地球の自転によって生じるコリオリの力が作用するため、低緯度帯のハドレー循環、中緯度帯のフェレル循環、高緯度帯の極循環の 3 つのセル構造に分かれており、これらが南北両半球に存在する。これらの大気循環は、エアロゾルと呼ばれる大気中微粒子の発生や輸送、降下過程と密接に関わっている。極付近では冷却された大気が下降

流を形成するため、南極大陸は大気循環の収束域となっている。このため、南極氷床には、積雪と共に地球上の様々な場所から供給されたエアロゾルが降下堆積し、保存されている。大気中のエアロゾルは放射強制力により地球のエネルギー収支に影響を及ぼす (Tegen et al., 1966; Solomon, 2007)。また、エアロゾルを大規模に発生させ、長距離を輸送するダストストームは様々な時間スケールで変化する (Goudie, 2009)。そして、その供給量や化学組成は供給源の環境や気候を反映し、全球的な気候変動に対するフィードバックが働くため、氷コア中に保存されたエアロゾルは地球の古環境、古気候を評価するための重要な情報源となる。

エアロゾルの供給源は様々で、波の飛沫によって海から運ばれる海塩粒子や岩石の風化などによって陸域から発生する鉱物粒子、火山活動によって放出される火山灰、生物活動によって生成される生物および人為起源物質などが挙げられる (Peter, 1988; Prospero et al., 1989; 原, 2003)。これらのエアロゾルは長距離輸送され、広域に拡散する。例えば、黄砂は発生源から遠く離れたカナダ (McKendry et al, 2001) やハワイ (Show, 1980) で観測されているほか、グリーンランドの積雪や氷床コアからも過去のダストイベントが見出されており (Svensson et al., 2000; Bory et al., 2002, 2003)、地殻起源エアロゾルは偏西風によって地球全域に輸送されることが観測やモデル計算によって明らかにされている (Merrill et al., 1989; Eguchi et al., 2009; Uno et al., 2009)。さらに、地殻起源エアロゾルは気候変動と密接に関連しており、その供給量の変化に伴う海洋の  $\text{CO}_2$  吸収メカニズムへの影響が指摘されている (Maher and Dennis., 2001; Maher et al., 2010)。また、その化学組成は古環境、古気候の変化と大きく関わっている。例えば、エアロゾルの化学組成が気候変動に及ぼす影響として、海洋の  $\text{CO}_2$  吸収メカニズムに関する仮説が提案されている。Martin (1990) 鉄仮説は氷期の陸起源ダストの増大に伴う生物ポンプの活性化を支持している。また、Oba and Pedersen (1999) はエアロゾル中の炭酸カルシウムが海洋に溶け込むことにより、氷期にアルカリポンプが強まったと指摘している。

気候変動に伴う地球表面における環境の変化は、海塩および鉱物エアロゾルの発生、輸

送および降下過程を変化させる。環境変化によるこれらのエアロゾル気候の変動は、大気中エアロゾルのフィードバック機構によって変動をより加速させる。過去の気候変動におけるエアロゾルの役割を定量的に解析するため、これまでにグリーンランドや南極の氷床および山岳氷河で採取されたコア試料中に保存されたエアロゾルについて多くの研究がなされてきた。特に、夏季に融解の起こらない場所では、連続的な気候データを得ることができる。このため、特に良好なデータが期待できる南極とグリーンランドでは、これまでにいくつかのコア掘削が計画され、気候変動を探る試みがなされてきた。例えば、Fischer et al. (2007a) はこれまでに氷床コアから得られた鉱物および海塩エアロゾルの数々の分析結果をまとめ、発生、輸送および降下過程について両極で比較し、気候モデルと照らし合わせながら議論している。これによれば、氷期最寒期には完新世に比べて南極、グリーンランド共に鉱物および海塩の濃度は数倍から数十倍の値を示し、多量のエアロゾルが供給されていたことが指摘されている。

## 1.2. グリーンランド氷床

1966 年にアメリカがキャンプセンチュリーで氷コアを採取して以来、本格的な氷床コアの研究が開始された (Hansen and Langway, 1966)。このコアからは過去 1 万年の気候変動が明らかにされた (Dansgaard et al., 1969)。その後、グリーンランドで掘削された氷床コア (GRIP、GRIP2) からは、最終氷期から完新世への移行期にあたるヤンガードリアスの末期に、わずか数十年で数度という急激な温暖化 (Dansgaard-Oeschger cycle : DO サイクル) を繰り返していたことが見出された (Dansgaard et al., 1993, Dowdeswell and White, 1995)。また、2003 年に NGRIP において全長 3084.99m の氷コアの掘削が完了している。NGRIP の氷コアにおいて、気温の指標である  $\delta^{18}\text{O}$  の記録は Dye-3 および GRIP で採取された氷コアの気温の傾向とよく一致することが確認されている (Jonsen et al., 2001)。また、NGRIP 氷コアからは DO イベント 25、26 といった新たな気候ステージが見出された (North Greenland Ice Core Project member, 2004)。Ram and Koenig (1997) は SEM を用いて氷コア中の不溶性粒子



の形態、組成を分析した結果、その大部分は陸域起源であると結論づけている。また、Svensson et al. (2000) は Sr と Nd の同位体から、過去 4 万 4 千年におけるグリーンランドへの主要なダストの供給源は東アジア地域であり、モデル計算の結果の一部を支持することを示した。連続流れ分析 (Continuous Flow Analysis: CFA) を用いて各種イオンの化学分析も進められており、NGRIP 氷床コアの化学分析からは、 $\text{Ca}^{2+}$  は春季、 $\text{Na}^+$  は冬期にピークが現れること (Rasmussen et al., 2006)、寒冷イベント時には、主に陸域を起源とする  $\text{Ca}^{2+}$  は 100 年以上継続して 5 倍以上の値を示すが、主に海洋を起源とする  $\text{Na}^+$  の変化はあまり大きくないこと (Steffensen et al., 2008) などが明らかになっている。また、Kjær et al. (2011) はリン酸塩と不溶性ダストが強い相関を示すことを指摘している。

### 1.3. 南極氷床

南極氷床では、1968 年にバード基地において 2164m の全層掘削に成功し、気候変動の情報が得られた (Gow and Williamson, 1971)。このバード基地での掘削以降、ボストーク、ドーム C、ドームふじなどで掘削が進められていった。ボストークでは 1998 年までに 3623m の掘削に成功したが、氷床下に位置するボストーク湖の汚染を懸念して、掘削計画は難航していた。しかし、2012 年に 3769.3m の掘削に成功し、掘削孔はボストーク湖に到達した (Showstack, 2012; Gramling, 2012)。ボストーク氷コアの分析結果は、過去 42 万年にわたる 4 回の氷期-間氷期サイクルの気温変動と  $\text{CO}_2$  濃度が同調していることを示した (Petit et al., 1999)。その後、欧州の研究グループによってドーム C では 3190m の氷床コアが掘削された。このコアは過去 74 万年の気候変動を記録し、過去 8 回の氷期-間氷期サイクルが明らかとなった (EPICA community members, 2004)。氷コア中の環境シグナルについては様々な研究が進められており、氷コア中のテフラ層の検出による過去の火山活動 (Kyle et al., 1981; Narcisi et al., 2005)、海塩性 Na と海水拡大域の関係 (Wolff et al., 2006; Fischer et al., 2007a; Fischer et al., 2007b; Schüpbach et al., 2013)、硫酸塩エアロゾルの氷期-間氷期の気温変動の増幅への寄与 (Iizuka et al., 2012) などが明らかとなっている。また、ドーム C やボストー

クなどの氷コア解析の結果からは、陸域を起源とする鉱物粒子の濃度は氷期に高く間氷期に低い傾向を示すことがわかっている (Petit et al., 1999; Lambert et al., 2008)。これは、氷期における積雪堆積速度の減少だけでは説明できず、海水準変動や乾燥化による供給源の変化と大気循環の強化に依存すると考えられている (Petit et al., 1981)。また、Na 濃度も氷期に高い値を示すことが知られている (Petit et al., 1999)。南極沿岸域におけるエアロゾルの観測結果から、冬季には海氷表面が海塩粒子の重要な供給源であると考えられており、氷コアに供給される海塩粒子の変動を解釈する上でも重要であると指摘されている (長田ら, 1988; Wagenbach et al., 1998; Hall and Wolff, 1998; Rankin et al., 2002; Hara et al., 2004)。

#### 1.4. ドームふじ深層コア掘削計画

南極氷床は高原状の地形となっているため、氷床は年々降り積もる雪の圧密によって垂直方向の圧力とともに、水平方向への力も大きく働く。南極氷床の高原状の地形にはいくつかの高まりが存在しており、これをドームと呼ぶ。ドームは、氷床の水平方向の流動がほとんど起こらない地点であり、連続的な気候・環境変動の復元に理想的な地点である。日本は東南極高原に位置するドームふじに基地 (77°19'S, 39°42'E; 3810 ma.s.l) を所有する。ドームふじ基地は、1995 年にドームふじ観測拠点として開設され、2004 年にドームふじ基地と改称された。ドームふじ基地では、1992 年～1996 年にかけて第一期深層コア掘削計画が行われ、深さ 2503.52m の氷床深層掘削に成功した (Dome-F Deep Coring Group, 1998)。さらに 2002 年～2007 年において第二期深層コア掘削計画が行われ、深さ 3035.22m の氷床深層掘削に成功している (Motoyama, 2007)。このコア最深部の年代は 72 万年前と推定されている (Motoyama et al., 2007; Goto-Azuma and others, 2008)。第一期および第二期ドームふじ深層氷コア (以下 DF1 コアおよび DF2 コア) は、これまでに氷コア中に含まれる溶存イオン種 (Dome-F Ice Core Research Group, 1998) や火山灰 (Fujii et al., 1999)、塩微粒子 (Ohno et al., 2005) 等の解析が進められ、南極氷床に記録された過去の気候変動が明らかにされてきた。Watanabe et al. (2003) は、ボストークコアと DF1 コアの酸素同位体比変動が過去 3

回の氷期サイクルにわたり明確に一致したことから、両コアに記録された気候変動情報は、東南極氷床全域を代表できるものであることを報告している。また、Kawamura et al. (2007) は  $O_2/N_2$  比の解析により DF1 コアに 34 万年にわたるより精確な時間軸を与え、そこに記録された過去 3 回の気候変動記録はミランコビッチ理論を支持することを報告した。

### 1.5. 氷コア中難溶性金属の重要性

氷コア中の金属成分はエアロゾルの供給源や環境を知るうえで重要な要素の一つである。例えば Al、Ti、Ca、Ba、Mn といった元素は主に地殻表面から供給される鉱物エアロゾルの代表的な指標となり (De Angelis et al., 1997; Marino et al., 2004; Gabrielli et al., 2005a; Rhodes et al., 2011)、Na は地殻からも供給されるが、海洋から供給される海塩エアロゾルの影響を強く受けることが明らかにされている (De Angelis et al., 1997; Bigler et al., 2006)。また、気候ステージ応じて金属の不溶性成分と溶存成分の比が変動すること (Traversi et al., 2004; Siggaard- Andersen et al., 2007) や一部の金属の地殻に対する濃縮係数が間氷期に大きくなること (Gabrielli et al., 2005a; Gabrielli et al., 2005b; Marteel et al., 2008; Mateel et al., 2009) などが明らかとなっており、その存在形態や組成も重要な環境、気候シグナルとなることが示されている。PIXE による濾過捕集粒子中の金属成分測定 (Ghermandi et al., 2003; Marino et al., 2004) や ICP-SFMS による酸可溶成分測定 (Gaspari et al., 2006) の結果は、氷コア中金属成分の多くが不溶性粒子として存在していることを示唆している。そのため、氷コア中金属成分の研究は、溶存成分の測定だけでは不十分であり、不溶性粒子の測定が重要となる。しかし、氷床コア中金属は CFA を用いた溶存成分に関する研究が多く (Traversi et al., 2004; Bigler et al., 2006; Lambert et al., 2012; Schüpbach et al., 2013a, 2013b)、不溶性の粒子に関する研究は少ない。粒子濾過捕集分析では氷コア中粒子をロスすることなく回収することは技術的に極めて困難であり、粒状物の全量を評価することができない。酸可溶成分分析もこれまでに行われているが、一部の鉱物は数週間にわたって溶出を続けるとの報告が有り (Rhode et al., 2011)、粒状物全てを測定する方法としては不十分である。

## 1.6. 研究目的

前述のとおり、氷コア中難溶性金属の重要性が指摘されているが、これまで行われてきた分析方法では難溶性の粒子態を含めた氷コア中の金属の全濃度を評価するに至っていない。そこで、本研究ではマイクロ波酸分解法（Suzuki and Sensui, 1991）を用いてドームふじ氷コア中の粒状物を全分解して金属全濃度（溶存態+粒子態）を測定することで、古気候および環境変動を復元することを目的とした。特に、大気循環や海水準の変動に大きく関わる鉍物および海塩粒子フラックスの定量的評価とエアロゾルの金属組成に影響を及ぼす供給源の変遷および環境変動の評価を目的とした。

## 2. 分析方法

DF1およびDF2コアは保存用のAコア、主に物理解析後に他の分析に用いられるBコア、融解処理をして主に化学分析に用いられるCコアの3つに分割されている。DF1コアとDF2コアでは図1および図2に示す通り、分割の割合が異なる。本研究ではDF1コア、DF2コア共にBコアから分取した氷片を試料に用いた。氷コア中の金属元素はpptレベルと非常に低濃度であり、これらの元素濃度測定にはコンタミネーションを除去しなければならない。氷コア中のコンタミネーションは、的場（1997）によって（1）掘削および解析、サンプリングによる氷に付着したコンタミネーション、（2）試料分取後の保存容器や試薬によるコンタミネーション、（3）測定の前処理操作に伴う汚染、（4）濃度分析に伴う汚染の4つが指摘されている。的場（1997）では氷に付着したコンタミネーションを溶液試料保存時に被るコンタミネーションについて、その除去方法を提案しており、本研究におけるコンタミネーション除去はこの方法に従って実施した。実際の試料分取の手順は以下の通りである。バンドソーを用いて7～10cmの氷片を分取し、汚染除去のため表面約5mmをセラミックナイフで切削した。氷片はポリエチレン容器に移した後、超純水1mlで洗浄し、デカンテーションで溶液部分を捨てた。超純水による洗浄は3回繰り返した。その後、室温で氷を10ml溶解させ、溶液部分を捨てた。この洗浄作業は3回繰り返した。洗浄後、ポリエチレン容器内で氷を全量融解させ、試料の重量を測定し、濃硝酸を加えて0.1N硝酸溶液に調製した。次に試料をテフロン容器に移し、ホットプレート上で加熱して蒸発乾固させ、濃硝酸0.3mlとフッ化水素酸0.2mlを加えてマイクロ波酸分解により不溶性粒子を全分解した（Suzuki and Sensui, 1991）。分解には三愛科学製解容器P-25を用いた。全分解した溶液中のNa、Al、Mn、Fe、Sr、BaをICP-MS（ヒューレットパッカード製HP4500）、Mg、CaはICP-AES（セイコー電子製SPS7000A）を用いて測定した。濃度決定にはSPEX社製XSTC-13X混合金属溶液を標準物質として用いた。また、実験に用いた超純水はDirect-Q（ミリポア製）で製造し、超高純度試薬は関東化学製のものを用いた。すべての器具は使用前に金属による汚染を除去するため1Nの硝酸で浸漬洗浄し、実験はクラス100のクリーンベンチ内で実施した。

### 3. 氷コアの年代

氷コアから過去の気候変動を探るには各深度での年代を決定する必要がある。しかし、氷期・間氷期を通して積雪速度が一定でないほか、圧密の影響による密度変化や、氷床流動の影響を受けるため、氷コアの年代の決定は単純ではない。氷コアの年代決定においては、氷コア中の様々なタイムマーカールを見出し、その間を年代モデルで内挿するという手法がとられる。深層コアにおいては、コア中  $O_2/N_2$  比の変動が南緯 77 度におけるドームふじの夏季日射量と一致していることが明らかとなっており、タイムマーカールとして最も有力とされている (Kawamura et al., 2007)。Fujita et al. (2009) は積雪の微細層構造を調査した結果、夏季の強い日射を受けた層は積雪初期に高密度となるが、30m 以深では初期に低密度であった積雪層と密度逆転が生じることを示している。これにより積雪層の通気度が変化することで、分子サイズの異なる  $O_2$  と  $N_2$  に選択が生じることがわかっている。

DF1 コアの年代は Kawamura et al. (2007) によって DFO-2006 time scale として報告されているが、DF2 コアの年代については最下部の年代の推定値についてしか報告されていない。そのため、本論文では DF1 コアについては年代で議論するが、DF2 コアについては深度でのみ議論する。DFO-2006 による深度と年代の関係を図 3 に示す。

#### 4. 酸素同位体比変動と気候区分

本研究では Kawamura et al. (2007) によって報告されている氷コア中の酸素同位体比 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) を古気温の指標として用いている。南半球の中緯度で海洋から蒸発した水蒸気は、降水を繰り返しながら南極大陸へ輸送される。重い水分子 ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) は軽い水分子 ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) よりも凝結しやすいため、この過程で取り除かれる割合が大きい。すなわち同位体分別作用が起きる。 $\delta^{18}\text{O}$  は標準平均海水 (Standard Mean Ocean Water: SMOW) の同位体比の千分偏差 (‰) として以下の式 (1) から求められる。

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{smow}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{smow}}} \times 1000 (\text{‰}) \quad \dots (1)$$

また、積雪中の  $\delta^{18}\text{O}$  と年平均気温には相関があることがわかっている (Massaon-Delmotte et al., 2005)。また、これらは安定同位体比であるため積雪後に変化することはないと保存されるため、古気温の指標として用いることができる。また、ドームふじにおいては気温と  $\delta^{18}\text{O}$  の関係は  $0.81\text{‰}/^\circ\text{C}$  程度であることがわかっている (藤井・本山, 2011)。

Kawamura et al. (2007) によるドームふじにおける  $\delta^{18}\text{O}$  の変動を図 4 に示す。地球の気候は温暖化と寒冷化を繰り返しており、温暖な間氷期と寒冷な氷期に区分することができる。このような古気温の変動は海底堆積物の酸素同位体記録からも報告されており (Shackleton and Opdyke, 1973)、海洋酸素同位体ステージ (Marine Isotope Stage: MIS) として広く知られている。本研究では渡邊ら (2002) を参考に本研究で用いる間氷期 (Interglacial: IG) と氷期最寒期 (Glacial Maximum: GM) の気候区分を定義した。定義した気候区分は表 1 に示す。IG および GM には年代が若い (深度が浅い) 順に番号を付与し、表には対応する年代、深度および MIS を示した。DF2 コアについては年代が発表されていないため、対応すると予想される深度と MIS のみ表記した。

## 5. 鉱物および海塩粒子フラックス変動の復元

### 5.1. はじめに

大気中のエアロゾルは放射強制力により地球のエネルギー収支に影響を及ぼす (Tegen et al., 1966; Solomon, 2007)。また、海洋への鉱物エアロゾルの供給は  $\text{CO}_2$  の吸収メカニズムに影響を与えることが報告されている (Maher et al., 2001; Maher et al., 2010)。このため、過去の大気中エアロゾル量を見積もり、議論することは気候変動を理解するうえで重要となる。氷コア中の金属濃度は供給されるエアロゾル量によって変化する。また、過去の研究から氷コア中における金属成分は難溶性と考えられているが、これまでの研究は溶存金属の測定が中心に行われてきたことは先に述べたとおりである。そこで、本章では DF1 コア中金属全濃度から復元した過去 34 万年間の鉱物および海塩エアロゾルフラックスについて議論する。

### 5.2. 結果と考察

DF1 コアから復元された t-Al 濃度と t-Na 濃度および復元した鉱物、海塩エアロゾルフラックスの変動を図 5 と図 6 に示す。氷床中の t-Al の大部分は地殻起源の鉱物粒子のプロキシとみなすことができるが、t-Na は鉱物粒子のほか海塩粒子の影響も大きい。DF1 コア中の t-Al 濃度の変動幅は  $1.14 \sim 262 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  であり、最大値は最小値の約 230 倍を示した。t-Al 濃度のピークは過去 3 回の氷期の最寒期に観察された。一方で、氷期最寒期を除いた期間では、特に間氷期に低い値を示した。これはボストーク (De Angelis et al., 1987) や ドーム C (Ghermandi et al., 2003; Marino et al., 2004; Gaspari et al., 2006) の氷床コアから得られた地殻起源の金属濃度の変動と一致している。最終氷期最寒期 (Last Glacial Maximum; LGM) には大陸の乾燥域の拡大やダストストームの頻度の増加、大気の子午面循環が活性化していたことが知られている (CLIMAP Project Members, 1976)。また、これまでの研究によって得られている多くの証拠は、氷期における大気環境が現在の環境よりも非常にダストに富んでいたということを示している (De Angelis et al., 1987; Ram et



al., 1988; Mayewski et al., 1994; Steffensen, 1997; Reader et al., 1999; Irino and Tada, 2002)。本研究で得られた DF1 コア中 t-Al 濃度もこの気候シナリオを支持する結果である。本研究で得られた t-Al 濃度の最大値  $262 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  は、ボストークコアから得られた Al 濃度の最大値である約  $130 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  の約 2 倍であった (De Angelis et al., 1987)。ボストークの Al 濃度は溶融した氷を振とうさせ、中性子放射化分析で測定したものだが、振とうによって化学分析に十分なだけ溶液中で粒状物が均質にならないことが濃度差の原因ではないかと考えられる。ただし、Al の最大濃度の差の原因は試料の深度、掘削場所および分析場所などの条件の違いに起因する可能性も考慮する必要がある。この原因について明確な回答はできないが、試料の分取方法や分析方法が空間的な変動よりも重要な要素であると予想している。t-Al の平均濃度と標準偏差 ( $1\sigma$ ) は、完新世 (Holocene; HOL) に相当する 5 ~ 15 kyr で  $10.9 \pm 6.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、LGM に相当する 15 ~ 30 kyr で  $106 \pm 57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  であり、t-Al 濃度の LGM/HOL 比は約 10 と算出された。また、DF1 コアについてパーティクルカウンターで計測された微粒子の質量濃度比は 11 と報告されている (Fujii et al., 2003)。このように LGM-HOL における鉱物エアロゾル降下量の変化を反映した t-Al 濃度と微粒子濃度の LGM/HOL 比はほぼ一致を示した。Marino et al. (2004) は、Al と同様に不溶性の地殻起源物質の指標となる Ti のドーム C 氷コア中濃度を報告している。その結果から得られた Ti 濃度の LGM/HOL 比は約 14 で、本研究で得られた t-Al の結果と整合している。この結果は、LGM において寒冷乾燥した気候がピークに達し、ドークふじにおける t-Al を含む鉱物エアロゾル濃度が約 10 倍に増加したことを示している。一方で、完新世には温暖湿潤な気候だったと考えられる。続いて、氷期-間氷期における鉱物および海塩エアロゾルフラックスについて議論する。DF1 コア中の t-Na 濃度の変動幅は  $11.8 \sim 262 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  であった。氷期最寒期における最大濃度は t-Al と同程度であったが、最小濃度に対する最大濃度の比は約 20 であり、気候変動によって変化する程度は t-Al に比べて小さかった。これらの結果は氷期サイクルを通して Na は Al と相関がないことを示しており、これは Al の供給源である大陸に比べて Na の供給源がドームふじに有意に近いためだと考えられる。このように、

Al は地殻が唯一の供給源であるのに対し、Na は地殻と海洋の両方から供給されるものと考えられる。t-Na 濃度の平均値は 5~15 kyr において  $41.6 \pm 18.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、15~30 kyr において  $115 \pm 43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  であり、t-Na 濃度の LGM/HOL 比は約 3 と算出された。これまでの研究で全分解分析による氷コア中 t-Na 濃度を測定した例はないが、ドーム C コアにおいて完新世および LGM の溶存 Na 濃度が報告されている (Bigler et al., 2006)。その結果は LGM/HOL 比は 5 程度であり、本研究で得られた値よりも若干大きい。これは完新世における Na の不溶性画分が有意であるためではないかと考えられる。また、海塩粒子は比較的溶けやすいが、氷コア試料が溶融する際に海塩粒子すべてが溶解することは保証されていない。さらに、氷コアを溶融した試料には、粒状物質から溶け出したイオン成分である Na も含まれている。このようないくつかの問題は氷コア中溶存成分の解釈を困難にしている。したがって、解釈が明瞭な全分解分析による金属全濃度の測定は、氷コアの解析において意義のあるデータを与える。ドームふじにおける鉱物および海塩エアロゾルフラックス ( $F_{\text{mineral}}$ 、 $F_{\text{seasalt}}$ ) は、Al および Na の全濃度から推定することができる。Al は地殻を構成する主要な元素のひとつであり、地殻中に約 8% 含まれるが、海水中にはわずかに 0.8 ppb しか存在しない微量元素である。このため、エアロゾル中の t-Al はすべて地殻起源粒子に由来するものと仮定できる。この仮定に基づき、ドームふじにおける  $F_{\text{mineral}}$  を以下の式 (2) から算出する。

$$F_{\text{mineral}} = [\text{t-Al}] \times 100 / 8.23 \times R_d \quad \dots (2)$$

式中の [t-Al] は t-Al 濃度、8.23 はによる Al の平均地殻組成比 (Taylor, 1964)、 $R_d$  はドームふじにおける氷床の任意の深度  $d$  における積雪堆積速度 (Dome Fuji Ice Core Consortium, personal communication) を示す。また、 $F_{\text{seasalt}}$  は同様に以下の式 (3) によって求められる。

$$F_{\text{seasalt}} = [\text{seasalt-Na}] \times 100 / 1.06 \times R_d \quad \dots (3)$$

式中の[seasalt-Na]は海塩起源の Na 濃度、1.06 は Na の平均海水組成比 (Brocker and Peng, 1982) を示す。Na は海水の主要元素であるが、地殻においても含有率 2.36%の主成分である (Taylor, 1964)。したがって、t-Na 濃度は鉱物エアロゾルによる供給が存在するため、その時期や場所によっては海塩エアロゾルのトレーサーとして使うことができない。すなわち、鉱物エアロゾルの影響が無視できる場合に限り、Na を海塩エアロゾルのトレーサーとして用いることができる。Bigler et al. (2006) は、ドーム C 氷コアにおいて氷期の高ダスト時期に地殻起源 Na が有意に大きかったことを報告している。そのため、 $F_{\text{seasalt}}$  の算出には[seasalt-Na]を用いる必要がある。そこで、氷コア中の t-Al はすべて地殻起源であるという仮定の下、以下の式 (4) によって[seasalt-Na]を算出した。

$$[\text{seasalt-Na}] = [\text{t-Na}] - (\text{Na/Al})_{\text{crust}} \times [\text{t-Al}] \quad \dots (4)$$

式中の[t-Na]は氷コア中の t-Na 濃度、(Na/Al)<sub>crust</sub> は平均地殻組成比 (Taylor, 1964) で 0.29 を用いる。算出された[seasalt-Na]の[t-Na]に対する割合は最小で 37.5 %、最大で 99.3 %であった (図 6)。これは DF1 コアにおいて t-Na の最大約 60%が地殻起源であったことを示している。[t-Na]に対する[seasalt-Na]の割合は完新世において平均  $91.1 \pm 6.7$  %、LGM において平均  $74.0 \pm 12.1$  %であった。これらの結果は、温暖でダストが少ない時期にドームふじに運ばれてくる Na の大部分は海塩起源であったが、寒冷でダストに富む LGM には地殻起源 Na の寄与が大きかったことを示している。図 6 から三回の氷期最寒期における地殻起源 Na の寄与はそれぞれ最大で 62.5 %、36.9 %および 53.4 %であった。これは氷床コアの分析において、氷期最寒期には地殻起源 Na の影響が無視できないことを示している。海塩エアロゾルの供給源は南極大陸に近い海洋および海水上であるため、ドームふじへの海塩エアロゾル輸送は氷期-間氷期サイクルの時間スケールでは大きく変化しないと考

えられる。一方で南極氷床への鉱物エアロゾルの降下量はそれぞれの氷期の最寒期に最大となった。これは 1) 海水準低下に伴う大陸棚露出面積の増加、2) 気候の乾燥寒冷化に伴う乾燥地域の拡大、そして 3) 陸域におけるダストストームの増加と子午面循環の強化によるものだと考えられる。

過去 3 回の氷期-間氷期サイクルの氷期最寒期および間氷期のドームふじにおける鉱物及び海塩エアロゾルフラックスの平均値を表 2 に示す。ここで気候区分 (climatic divisions) の略語である IG は間氷期、GM は氷期最寒期を示す。表には IG および GM 全体の平均値も示した。ドームふじにおける鉱物エアロゾルフラックスは GM に  $14.0\sim 20.2\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$  を示し、IG における  $3.22\sim 4.15\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$  よりも 1 桁大きい値となった。これらの結果は氷期最寒期における鉱物エアロゾルの増大や輸送の強化を示している。GM2 の鉱物エアロゾルフラックスは GM1 および GM3 に比べると小さい値を示したが、GM2 の期間は亜間氷期が頻繁にあったためではないかと考えられる。鉱物エアロゾルフラックスの平均値は IG で  $3.77\pm 2.20\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ 、GM で  $18.6\pm 10.1\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$  であった。鉱物エアロゾルフラックスの GM/IG 比は 4~5 の範囲内であり、 $\text{GM}_{\text{mean}}/\text{IG}_{\text{mean}}$  は 4.9 であった。Gaspari et al. (2006) はドーム C 氷コアにおける酸可溶 Fe のフラックスの LGM/HOL 比を 36 と報告している。また、Fischer et al. (2007) はボストーク氷コアにおける微粒子の LGM/HOL 比を ~15 と報告している。本研究で得られた値は、異なる手法によるものであるが過去の研究で報告された値よりも小さかった。本研究の結果は、粒状物の全分解分析によって得られた結果であり、氷期最寒期と間氷期の鉱物エアロゾル輸送の違いについて議論するために非常に重要だと考えられる。その証拠として、深海堆積物コアから復元された鉱物フラックスの LGM/HOL 比は 3~4 であり (Irino and Tada, 2003; Hovan et al., 1989; Clemens and Prell, 1990; deMenocal, 1993)、本研究の結果と同程度である点が挙げられる。海塩エアロゾルフラックスの平均値は IG で  $111\pm 54\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ 、GM で  $130\pm 55\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$  であり、IG と GM で顕著な差を示さず、GM/IG 比は 1 に近い値であった。これらの結果は、ドームふじにおける海塩エアロゾルフラックスに変動は見られるものの氷期-間氷

期で有意な差がなかったことを示している。本研究の結果は、気候変動に伴うドームふじの鉱物エアロゾルフラックスの変化は海塩エアロゾルフラックスの変化に比べて著しく大きかったことを示唆している。一方で、海塩エアロゾルフラックスは気候変動よりも短期の現象の影響を受けていると考えられる。気候変動とエアロゾルフラックス変動の関係を評価するため、複数の年代間隔で  $F_{\text{mineral}}$  と  $F_{\text{seasalt}}$  の年代移動平均と変動係数 (CV; Coefficient of Variation) を算出した。変動係数は標準偏差を年代移動平均で割ることで求めている。年代間隔は 0-1 kyr、1-5 kyr、5-15 kyr そして 15-25 kyr から 95-105 kyr まで 10 kyr 間隔で設定した。例えば、年代間隔 0-1 kyr で過去 340 kyr にわたって移動平均を算出すると 271 のデータが得られる。各年代間隔で計算した CV の平均値を図 7 に示す。 $F_{\text{mineral}}$  の CV は年代間隔の増加に伴って増加がみられた。急激な気候変動の結果を反映して 0-5kyr から 5-15kyr では急激に値が大きくなっている。0-1kyr の年代間隔において  $F_{\text{mineral}}$  と  $F_{\text{seasalt}}$  の CV はそれぞれ 0.38 および 0.41 で同程度であった。 $F_{\text{mineral}}$  の CV は 5-15kyr から 95-105kyr にかけて徐々に増加するが、 $F_{\text{seasalt}}$  の CV はこれらの年代間隔でほぼ一定であった。鉱物および海塩エアロゾルともにその発生量は風速の影響を受けると考えられるが、海塩の CV が安定していたことは、海塩エアロゾルは鉱物エアロゾルに比べて大気循環強度への感度が低いことが考えられる。海塩エアロゾルは海氷からの供給が重要であるとの報告もなされており (長田ら, 1987; Wagenbach et al., 1998; Hall and Wolff, 1998; Hara et al., 2004)、断定はできないが南極大陸に近い海氷から安定して海塩エアロゾルが供給された結果かもしれない。これらの結果は、鉱物エアロゾルの供給は海塩エアロゾルに比べて気候変動の影響を多様に受けること、すなわち (1) 鉱物エアロゾルの供給源である大陸は南極氷床から遠いため、海塩エアロゾルに比べて大気循環強度の変化に対する感度が高いと考えられること、(2) 気候変動に伴って変化する面積や乾燥化などの地殻表面の環境は海洋表面に比べて重要度が大きいこと、(3) 海水面と海氷面を供給源とするため、海塩エアロゾルのフラックスは氷期サイクルの間で供給源に著しい変化を生じないことを示している。

### 5.3. まとめ

ドームふじ氷床コアにおける過去 34 万年の Al および Na 全農度プロファイルを全分解分析結果から明らかにした。また、ドームふじへの鉱物および海塩エアロゾルフラックスを Al および Na 全農度から算出した。算出されたフラックスは、鉱物エアロゾルが間氷期には  $3.77 \pm 2.20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ 、氷期最寒期には  $18.6 \pm 10.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$  であり、海塩エアロゾルが間氷期には  $111 \pm 54 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ 、氷期最寒期には  $130 \pm 55 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$  であった。本研究で得られた結果から、氷期サイクルにおける南極氷床へのエアロゾルフラックスの変動について以下に示すシナリオを提案する。南極大陸地殻の海面および海氷面を起源とする海塩エアロゾルの輸送は氷期・間氷期サイクルという時間スケールでは大きく変化しなかった。これは海塩エアロゾルの輸送は気候変動に伴う大きな気象条件の変化ではなく、より短い時間スケールの現象の影響を強く受けるためと考える。各氷期の最寒期には南極氷床へ供給される鉱物エアロゾルフラックスが増大したが、これは海水準低下に伴う陸域面積の拡大、乾燥寒冷化に伴う乾燥地域の拡大、ダストストームの増加および子午面循環の強化によるものと考えられる。これらのことから、DF1 コア中粒子の高時間分解による詳細な化学分析は、気候変動に伴う大気中の鉱物および海塩エアロゾルの役割を明らかにするうえで重要であると言える。

## 6. 金属化学組成変動が示すエアロゾル気候

### 6.1. はじめに

海洋に供給されるFeは海洋生産を制限することが報告されている (Martin, 1990)。また、同様に海洋へのCa供給はアルカリポンプの駆動に影響を及ぼす (Oba and Pedersen, 1999)。これら金属は外洋域においては主として地殻起源のエアロゾルからもたらされる。このようにエアロゾルの供給は、気候変動と密接に関わる海洋の炭素循環に影響している。また、氷コア中の金属化学組成は過去の地球環境を反映して敏感に変動することが報告されており、様々な環境シグナルを探る試みがなされている (e.g. Gabrielli et al., 2005a; Gabrielli et al., 2005b)。これらのことから、南極氷コア中の金属化学組成の気候および環境変動への応答を理解することは重要であり、本章で詳しく議論する。本章ではDF1、DF2コア両方の結果について議論する。また、ドームふじ氷コア中金属については宇宙起源粒子の混入に起因すると思われる突発的な金属の異常濃縮が指摘されているが (佐藤, 2009MS; 今井, 2011MS)、本研究においてはこれらの異常濃縮を示した試料については除外して議論を進める。

### 6.2. 結果と考察

本研究において得られた金属元素濃度から平均地殻組成 (Taylor, 1964) に対する濃縮係数 ( $EF_{cr}$ ) および平均海水組成 (Broecker and Peng, 1982) に対する濃縮係数 ( $EF_{sw}$ ) を計算した。ここでは地殻起源物質の指標としてAl、海洋起源物質の指標としてNaを用いた。また、 $EF_{sw}$ については海水中に比較的多く含まれるMg、Ca、Srについてのみ計算した。計算式は以下に示す。

$$EF_{cr} = \frac{(t-M/t-Al)_{sample}}{(M/Al)_{crust}} \dots (5)$$

$$EF_{sw} = \frac{(t-M/t-Na)_{sample}}{(M/Na)_{sea\ water}} \dots (6)$$

ここで $(t-M/t-Al)_{sample}$ は測定された任意の金属  $t-M$  と  $t-Al$  の試料中の濃度比、 $(M/Al)_{crust}$  および $(M/Na)_{sea\ water}$  はそれぞれ平均地殻組成および平均海水組成における任意の金属  $M$  と  $Al$ 、 $Na$  の組成比を示す。

氷期と間氷期の $EF_{cr}$ および $EF_{sw}$ の平均値をそれぞれ表3と表4に示す。また、 $t-Al$ に対する $t-Ca$ と $t-Mg$ の関係を図8と図9に示す。表中の $IG_{1-4}$ と $GM_{1-4}$  は後述するMBE (Mid-Brunhes Event, Jansen et al., 1986; EPICA community members, 2004; Yin and Berger, 2010) 以降、 $IG_{5-8}$ と $GM_{5-7}$  はMBE以前の間氷期および氷期最寒期を示す。各金属元素の $EF_{cr}$ 氷期-間氷期サイクルに連動して変動している (表3)。また、 $EF_{cr}$ は金属元素ごとに特徴的な変動を示し、特にMIS11付近を境にした $\delta^{18}O$ 変動の強度変化として知られるMBEに相当する深度で変動パターンが変化するSrおよびMn、そしてACR (Antarctic Cold Reversal, Jouzel et al., 2001) に相当する深度においてはCa/AlおよびMg/Alが地殻組成から外れ、 $EF_{cr}$ が1を下回ることが特徴的である (図8、図9)。これらの結果はMBE前後およびACRにおいてはエアロゾルの供給源や輸送機構に何らかの変化が生じた可能性を示唆しており、これらのイベントに着目して議論をすすめていく。

Naを除いた全ての金属元素の $EF_{cr}$ は氷期に平均値で1.0~1.6という値を示し、地殻起源エアロゾルの影響が大きかったことがわかる (表3)。これは氷期に地殻起源エアロゾルの供給が大きかったという氷床コアの解析結果 (EPICA community members, 2004; Lambert et al., 2008; Sato et al., 2013) と整合する。

Mg、Ca、Srの $EF_{sw}$ は氷期に比べると間氷期において平均海水組成に近い値を示した (表4)。これらの元素は比較的多く海水中に存在するため、海塩粒子の影響が反映された結果だと考えられる。特に $EF_{sw}Mg$ の $IG_{mean}$ は $1.3 \pm 0.8$ であり、Mgは海塩粒子の影響が特に強かったことがわかる (表3)。  $EF_{cr}Mg$ および $EF_{cr}Ca$ はACRおよび一部の間氷期において1を下回り、平



均地殻組成から平均海水組成の範囲外の値を示す試料が確認された。このことから、ACRや一部の間氷期にはMgとCaは平均地殻組成や平均海水組成とは異なる組成の供給源からの影響を受けていた可能性が示唆される。SrについてはGabrielli et al. (2005a)の結果からも間氷期には高い濃縮係数を示すことが分かっており、海塩粒子からの影響が大きいと結論しているが、本研究によって得られた間氷期の $EF_{sw}Sr$ の平均は3.9であり、海塩粒子以外からの影響も無視できないといえる。また、ACRには、代表的な地殻起源物質であるt-Alが増大すると $EF_{cr}Mg$ と $EF_{cr}Ca$ が1よりも小さい値を示すという傾向があり、それは一部の間氷期においても確認されている。ACRにおけるt-Alと $EF_{cr}Mg$ 、 $EF_{cr}Ca$ を対数近似した場合の寄与率はそれぞれ49 %、61 %と有意な相関がみられた。Dome C氷床コア中の希土類元素 (REE) とダストサイズの解析結果からは、10~13.5 kyrを境にした大気循環の強度や経路の変化に伴う供給粒子の組成変化が指摘されており (Gabrielli et al., 2010)、これは本研究の $EF_{cr}Ca$ および $EF_{cr}Mg$ が低い値を示すタイミングとほぼ一致している。このことから、 $EF_{cr}Ca$ および $EF_{cr}Mg$ の低い値の原因は、供給される地殻起源エアロゾルの粒径および組成変化に依存するものではないかと考えられる。一方で、Dome C氷床コア中の溶存Fe/Al比はACRに高い値を示しているが (Traversi et al., 2004)、本研究の $EF_{cr}Fe$ とは整合性が得られなかった。これは、測定している金属の存在形態の違いに起因すると考えられる。Traversiらは溶存Feの増加を海洋からのリサイクルに関連付けた。しかし、本研究の全Feから算出した $EF_{cr}Fe$ には変化が見られないことから、供給される地殻起源エアロゾル中のFeの存在形態が変化していたのではないかと推測される。実際に輸送過程の化学プロセスにより、エアロゾル中の全Feに対する溶存Feの割合が大きくなることも知られており (Takahashi et al., 2011)、ACRにおけるエアロゾルの輸送機構や供給地の変化を支持するものだと考えられる。図10にDFコア、各地の土壌、岩石および海水のAl、Ca、Mgの組成を示す。ACRにおける組成は通常よりも幅広く分布し、アフリカのラテライトやサハラ、オーストラリアの土壌組成に近いものが確認されている。Ba、Sr、Mn、Feの $EF_{cr}$ は間氷期において高い値を示す傾向が見られた (表3)。ボストークやDome Cの氷床コア記録からも間氷期には一部の金属元素が濃縮を

示すことが知られている (Gabrielli et al., 2005a; Gabrielli et al., 2005b; Marteel et al., 2008; Marteel et al., 2009)。ただし、Gabrielli et al. (2005a)によれば、BaとMnの濃縮係数は氷期-間氷期で大きく変動しないグループとされているが、本研究では氷期-間氷期で大きな変化が見られた。これは、Gabrielli et al. (2005a)では酸可用成分を測定しているのに対し、本研究では粒状物を全分解測定しているためだと考えられ、氷床コア中金属の全分解測定の有用性を示す結果の一つであろう。古気候記録から推定された北半球における地表の化学風化速度は、間氷期において氷期の2.5倍程度であったとされており (Foster and Vance, 2006)、本研究の金属元素の $EF_{cr}$ と変動パターンの傾向と概ね一致する。また、紅海の海底堆積物記録によれば、間氷期には不溶性残留物の粒径分布は二峰性となり、 $4\sim 7\mu m$ といった氷期よりも細粒な粒径範囲に小さなピークを示すことがわかっている (Palchan et al., 2013)。さらに、中国の堆積物 (黄土、紅土) の化学変質指数 (CIA) は粒径によって大きく異なり、 $5\mu m$ 以下の粒径では強い風化を受けていたことが指摘されている (Xiong et al., 2010)。これらの結果は異なる風化、輸送経歴を持つ粒子の混在を示唆している。また、中国内陸部においては温暖期に形成される古土壌は寒冷期に形成されるレス堆積物に比べてBa/Srが高くなること (Gallet et al., 1996; Yang et al., 2006) や黄土高原においては内陸の乾燥地域から沿岸の湿潤地域に向かって比較的Ba/Srが高くなること (Jahn et al., 2001) がわかっており、化学風化が供給源となる土壌とそこから供給されるエアロゾルに影響を及ぼしている可能性が示唆されている。図11にDFコア、各地の土壌、岩石および海水のSr、Mn、Baの組成を示す。DFコア中のBaは特に間氷期に幅広い分布を示し、平均地殻組成および平均海水組成以外の組成を持つ複数の供給源の存在が示唆される。また、一部の組成は風化を受けたラテライトに近い組成を示すものが見られた。これらのことから、間氷期における高い $EF_{cr}$ は、温暖湿潤な環境の下で化学風化を強く受けた粒径の小さい鉱物粒子が氷期と比較して多く供給されたためではないかと考えられる。また、 $EF_{cr}Fe$ は特に温暖であったIG4で1.5、IG2で2.0という高い値を示している。Feは比較的風化の影響を受けにくく (Chesworth et al., 1981)、この特性を反映したものと考えられる。

EF<sub>cr</sub>SrおよびEF<sub>cr</sub>MnはMBE付近を境に変動のパターンが異なっている（表1）。MBE前後の氷期、間氷期におけるEF<sub>cr</sub>の平均値に着目すると、EF<sub>cr</sub>BaはMBE前後を問わず間氷期に高い値を示すのに対して、EF<sub>cr</sub>SrおよびEF<sub>cr</sub>MnはMIS10以降の間氷期では高い値を示すが、MBE以前の間氷期には平均地殻組成に近い値を示すという結果が得られた（表1）。また、MBE以前はMBE以降に比べ、t-Al濃度の高い氷期においてもEF<sub>cr</sub>SrおよびEF<sub>cr</sub>Mnはより1に近い値を示している（表1）。これらはMBEの前後で供給される地殻起源エアロゾルの組成が異なっていたためではないかと考えられる。北半球においては、南シナ海の堆積物中のsmectite/（illite + chlorite）の変動から、MIS11以降は冬のモンスーンが優勢であるのに対し、MIS11以前は夏のモンスーンが優勢であったことがわかっており、粘土鉱物の供給源が変化すると指摘されている（Liu et al., 2003）。Rea (1994)は、海底堆積物の記録の比較から、多くの海域でMBEの気候変動に応答して風成ダストのフラックスや粒径が変化していたことを示しており、全球的に地殻起源エアロゾルの輸送機構が変化していた可能性が高い。北太平洋においては250kyr、インド洋においては500kyrと年代に差はあるが、MBEに応答を示し、それ以前には供給される粒子の粒径変化の振幅が大きかったことが分かっている。さらに、インド洋においては500kyr以前では粒径がより粗粒にシフトしている。さて、地殻起源エアロゾルの粒径と化学組成の関係は、エアロゾルの供給源となる岩石や土壌の化学風化に関する研究結果からいくつかの推定ができる。河川堆積物の粒度組成と成分濃度の関係から、多くの元素は細粒化に伴って高濃度になるが、比較的風化抵抗性が大きく細粒化しにくいカリ長石に多く含まれるKやBaは逆の傾向を示すことが指摘されている（Terashima et al., 2008）。また、黄土高原における風化の影響が異なるレスと土壌の組成を比較すると、Baは風化を受けることで他の元素に比べて粗粒な領域まで濃縮することが読み取れる（Liang et al., 2013）。これらのことから、Baは風化により、他の元素とは異なり粗粒な領域で濃縮する特性を持つと考えられる。MBE以前に南極に供給されていたエアロゾルの粒径が、それ以降のものよりも粗粒になるような変化が起きていれば、EF<sub>cr</sub>BaのみがMBE前後で変化せず、その他の元素では変動パターンが大きく変化したことが説明できるだろう。つまり、MBE

以前は供給されるエアロゾルの粒径が粗粒であったため、比較的粗粒な領域で濃縮を示すBaのみ関氷期に高い $EF_{cr}$ を示し、MBE以降に供給されるエアロゾルの粒径がより細粒なものになると、SrやMnが濃縮する細粒なエアロゾルが運ばれるようになり、 $EF_{cr}$ の変動パターンが変化したのではないだろうか。また、Dome Cの鉛同位体比の結果から、東南極へ輸送されるエアロゾルは南米からの供給が支配的であったとされるが、MBE以前においてオーストラリア起源のエアロゾルの影響を受けている試料も見出されており (Hong et al., 2013)、供給源や供給経路の変化がエアロゾルの粒径に影響を及ぼした可能性も考えられる。また、インド洋の海底堆積物中の磁性鉱物の記録からは、MIS14以降は氷期-間氷期サイクルに連動して変動するS比が、MIS15以前は安定して高い値を示すことが報告されている (Suganuma et al., 2009)。このS比は磁性鉱物の種類、濃度や粒径に依存して変化することからも、供給されるエアロゾルの特性が変化していた可能性がある。本研究結果とは時期にずれがあるが、先述の通りインド洋におけるMBEのシグナルが500kyr頃に見出されているためと考えられる。ICP-SFMSを用いたDome Cコアの重金属の研究によれば、Cu、ZnおよびPbはMBE以前の間氷期には組成のばらつきが大きく、MBE以降の間氷期ではばらつきが小さくなり、As、CdおよびBiはMBEの前後を問わず間氷期にはばらつきが大きいという結果が得られている (Marteel et al., 2008)。これは、MBEの前後で地殻起源エアロゾルの金属組成が異なっていたことを支持する結果である。しかし、Marteelらこの研究で報告しているBaで規格化した濃縮係数からは、本研究ほど顕著なMBEを境にした変化は見取れない。これが元素による違いか、測定法の違いによるものかは現在のところ明確ではない。また、本研究におけるMBE以前のデータ数はまだ少なく、今後の更なる解析が必要である。さらに、DF2コアの詳細な年代が明らかになればより詳細な議論が可能になるであろう。

### 6.3. まとめ

Naを除く全ての金属元素は氷期に $EF_{cr}$ が1に近い値を示し、地殻起源エアロゾルの影響が大きかったことがわかった。海水に比較的多く含まれるMg、Ca、Srの $EF_{sw}$ は、氷期には間

氷期に比べ小さい値となり、海塩粒子の影響が大きくなることがわかった。**Mg**は海塩粒子の影響を特に強く受けていた。また、**Mg**および**Ca**は**ACR**と一部の間氷期で平均地殻組成から平均海水組成の範囲を外れることがあった。これは**ACR**で特に顕著に見られ、通常とは異なる供給源や供給過程でエアロゾルが供給されていた可能性が示唆された。

間氷期には化学風化を受け細粒化した地殻起源エアロゾルが供給されることで、各元素の $EF_{cr}$ が高い値を示したと考えられる。ただし、 $EF_{cr}Fe$ は特に温暖であった**IG4**および**IG2**で高い値を示し、これは比較的化学風化の影響を受けにくい**Fe**の特性を反映したものと考えられる。 $EF_{cr}Ba$ は**MBE**前後を問わず間氷期に高い値を示すのに対して、 $EF_{cr}Sr$ および $EF_{cr}Mn$ は**MBE**以前の間氷期では1に近い値を示すという変動パターンの変化が見られた。これは、**Ba**は他の元素に比べて比較的粗粒な領域で風化により濃縮するという特性が影響していると考えられる。海底堆積物などの記録から、**MBE**を境にエアロゾルの粒径の変動パターンが変化していることが指摘されている。**MBE**以前では**Ba**以外が濃縮する細粒な地殻起源エアロゾルの供給が制限されることで、**Ba**以外の元素では変動パターンが変化し、**Ba**ではそれが見られなかったのではないかと推察される。しかし、**MBE**以前のデータ数は少なく、深度プロファイルによる議論であるため、今後より多くの試料の解析と年代軸を含めた議論が必要である。

## 7. 結論

本研究ではマイクロ波酸分解法を用いてドームふじ氷コア中の粒状物を全分解して全金属濃度を測定することで、古気候および環境変動を復元とした。特に、大気循環や海水準の変動に大きく関わる鉱物および海塩粒子フラックスの定量的評価とエアロゾルの金属組成に影響を及ぼす供給源の変遷および環境変動を評価した。

得られた金属全濃度からドームふじにおける鉱物および海塩エアロゾルフラックスを算出した。その結果、氷期最寒期におけるドームふじの鉱物エアロゾルフラックスは氷期で平均  $18.6 \pm 10.1 \text{ mg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  であり、間氷期の平均  $3.77 \pm 2.20 \text{ mg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  の 4.9 倍を示した。一方で、海塩エアロゾルフラックスは氷期で  $130 \pm 55 \text{ mg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 、間氷期で  $111 \pm 54 \text{ mg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  であり、大きな差はなかった。これらの結果から、ドームふじにおける鉱物エアロゾルフラックスの変動は海塩エアロゾルのそれよりも著しく大きかったことが分かった。また、南極大陸近くの海面および海水面を起源とする海塩エアロゾルの輸送は氷期-間氷期サイクルという時間スケールでは大きく変化しなかったことが示唆された。これは海塩エアロゾルの輸送は気候変動に伴う大きな気象条件の変化ではなく、より短い時間スケールの現象の影響を強く受けるためと考える。各氷期の最寒期には南極氷床へ供給される鉱物エアロゾルフラックスが増大したが、これは海水準低下に伴う陸域面積の拡大、乾燥寒冷化に伴う乾燥地域の拡大、ダストストームの増加および子午面循環の強化によるものと考えられる。

Naを除く全ての金属元素は氷期に $EF_{cr}$ が1に近い値を示し、地殻起源エアロゾルの影響が大きかったことがわかった。また、MgおよびCaはACRと一部の間氷期で平均地殻組成から平均海水組成の範囲を外れ、通常とは異なる組成のエアロゾルが輸送されていたことを示唆した。これはACRで特に顕著に見られ、通常とは異なる供給源や供給過程でエアロゾルが供給されていた可能性がある。他の氷コア解析の結果からもACRには輸送される粒子に変化が生じたことが指摘されており、これを支持する結果となった。間氷期には各元素の $EF_{cr}$ が高い値を示した。これは温暖湿潤な環境下で化学風化を受け細粒化した地殻起源エア

ロゾルが供給されたためではないかと考えられる。ただし、 $EF_{cr}Fe$ は特に温暖であったIG4およびIG2でのみ高い値を示し、これは比較的化学風化の影響を受けにくいFeの特性を反映したものと考えられる。 $EF_{cr}Ba$ はMBE前後を問わず間氷期に高い値を示すのに対して、 $EF_{cr}Sr$ および $EF_{cr}Mn$ はMBE以前の間氷期では1に近い値を示すという変動パターンの変化が見られた。海底堆積物などの記録から、MBEを境にエアロゾルの粒径の変動パターンが変化したことが指摘されている。また、風化に伴い各元素が濃縮する粒径には違いあることが予想されており、その影響を受け化学組成の変動パターンが変化したのではないかと考えられる。すなわち、金属化学組成の変動パターンと南極に輸送されるエアロゾルの粒径は関連している可能性がある。

ドームふじ氷コアの全分解分析を用いた金属測定と解析の結果はこれらの新しい知見をもたらし、氷コア分析における金属全濃度の有用性を示した。

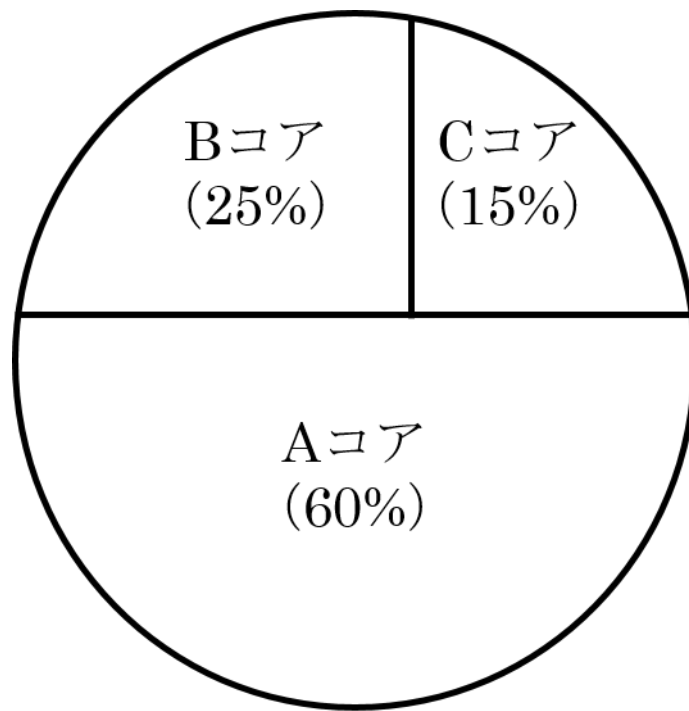


図1 DF1コアの分割法

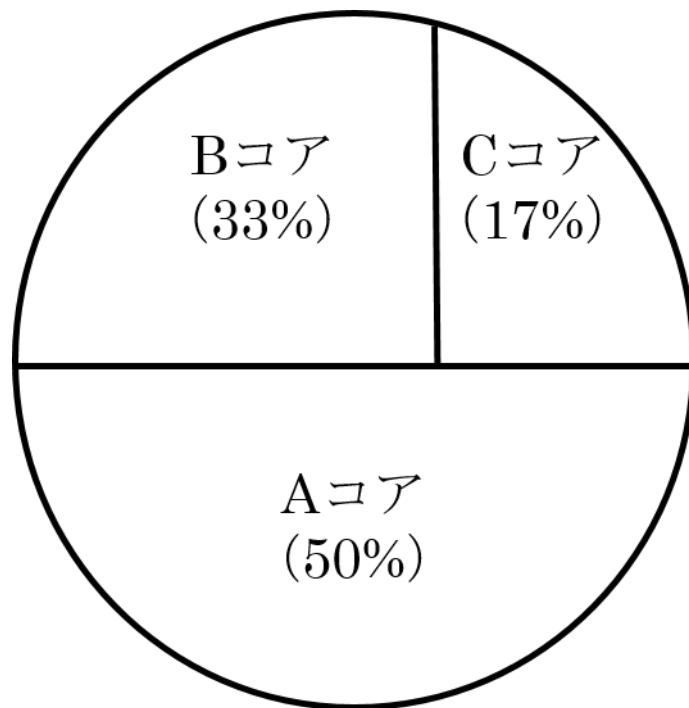


図2 DF2コアの分割法



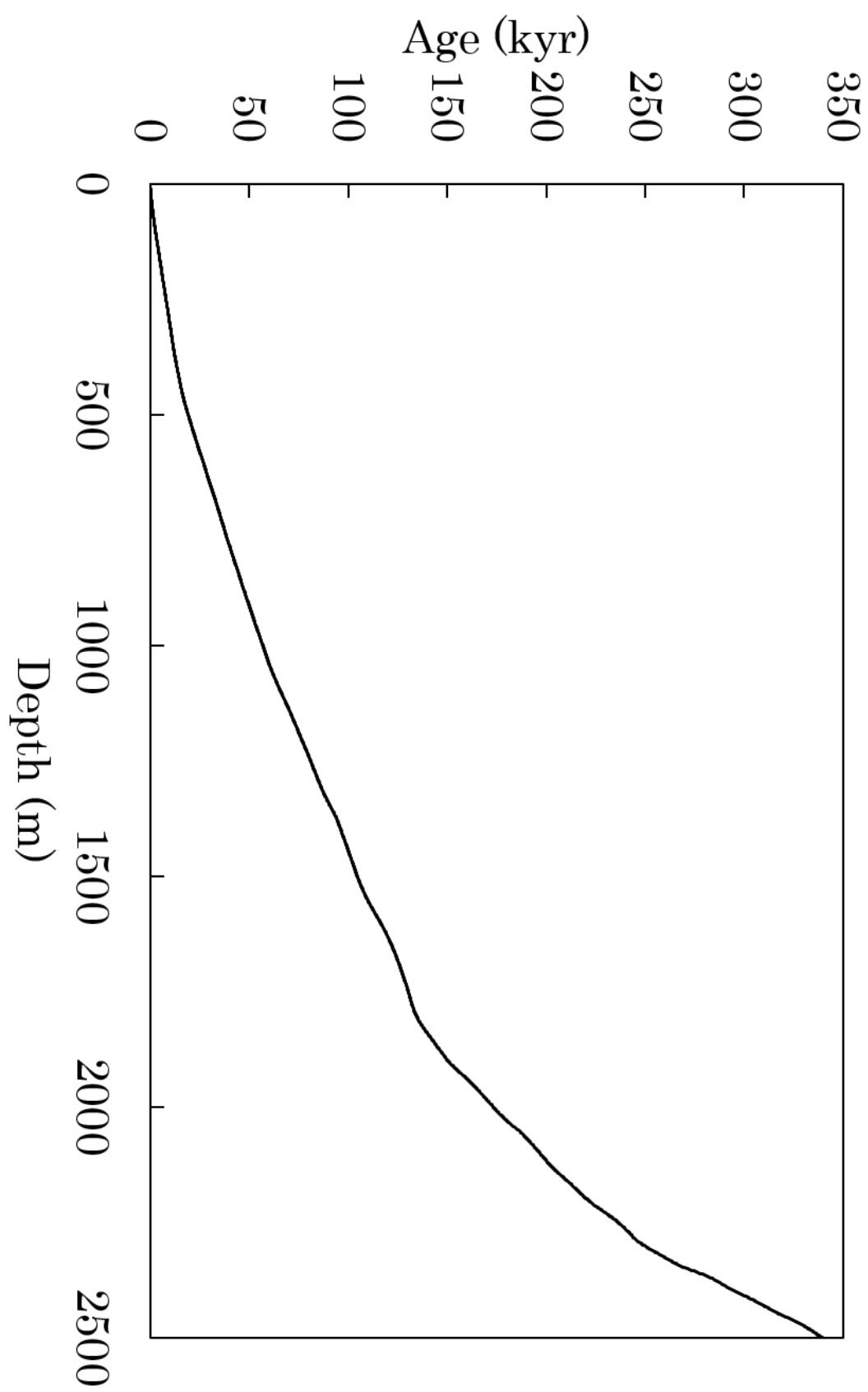


図3 DFO-2006によるDf1コアの年代 (Kawamura et al., 2007)

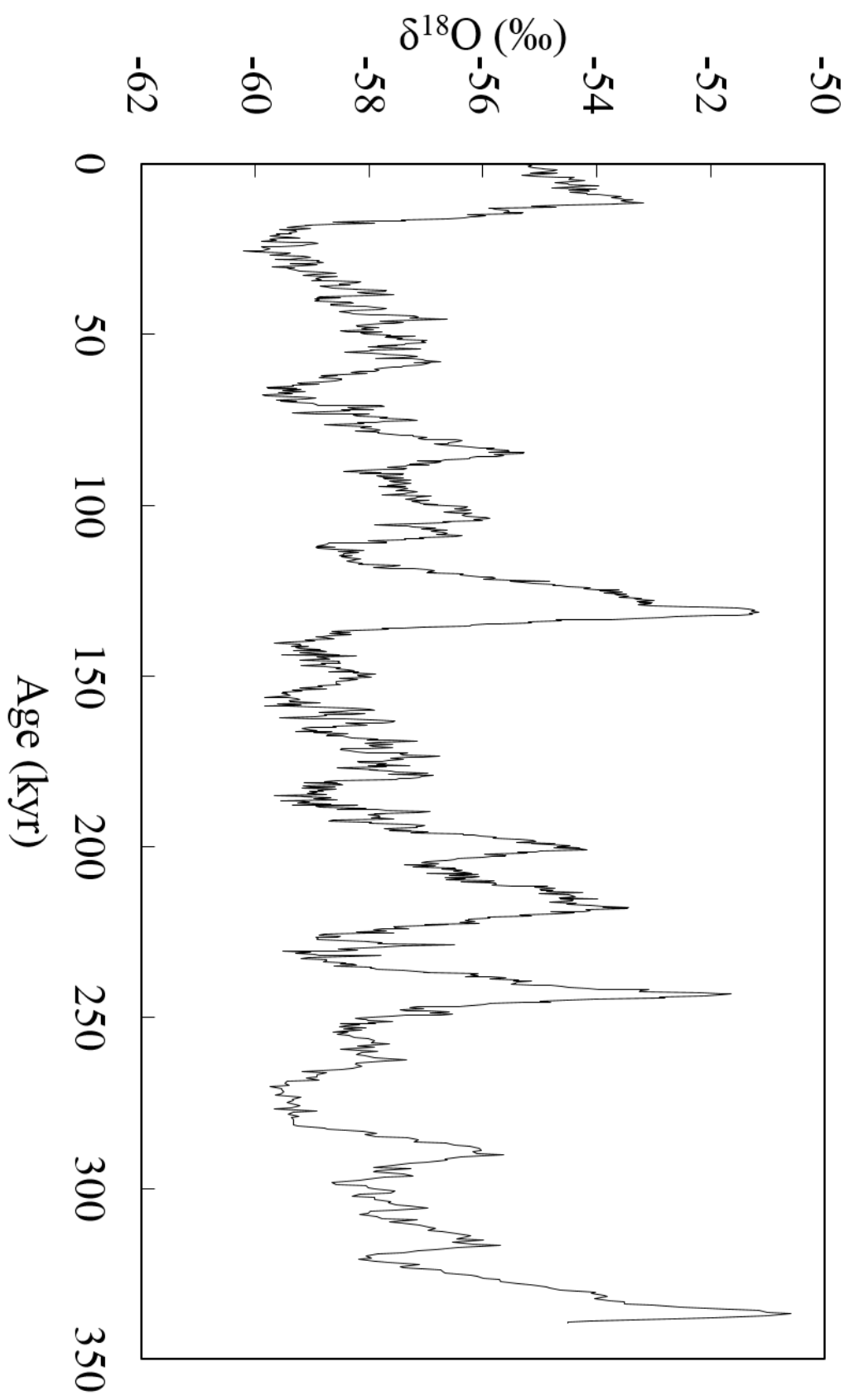


図4 トーふふ氷コア中の酸素同位体比変動 (Kawamura et al., 2007)

表1 ドームふじ氷コアにおける気候区分

Climate division	MIS	Period (kyr)	Depth (m)
IG1	1	5-14	0165-0426
GM1	2	15-30	0430-0653
IG2	5e	120-134	1632-1808
GM2	6b	135-149	1812-1899
IG3	7e	235-249	2245-2301
GM3	8d	265-279	2339-2361
IG4	9e	325-339	2465-2501
GM4	10	—	2510-2517
IG5	11	—	2606-2631
GM5	12	—	2640-2647
IG6	13	—	2702-2739
GM6	14	—	2753-2763
IG7	15	—	2798-2993
GM7	16	—	2906-2961
IG8	17	—	2991-3015

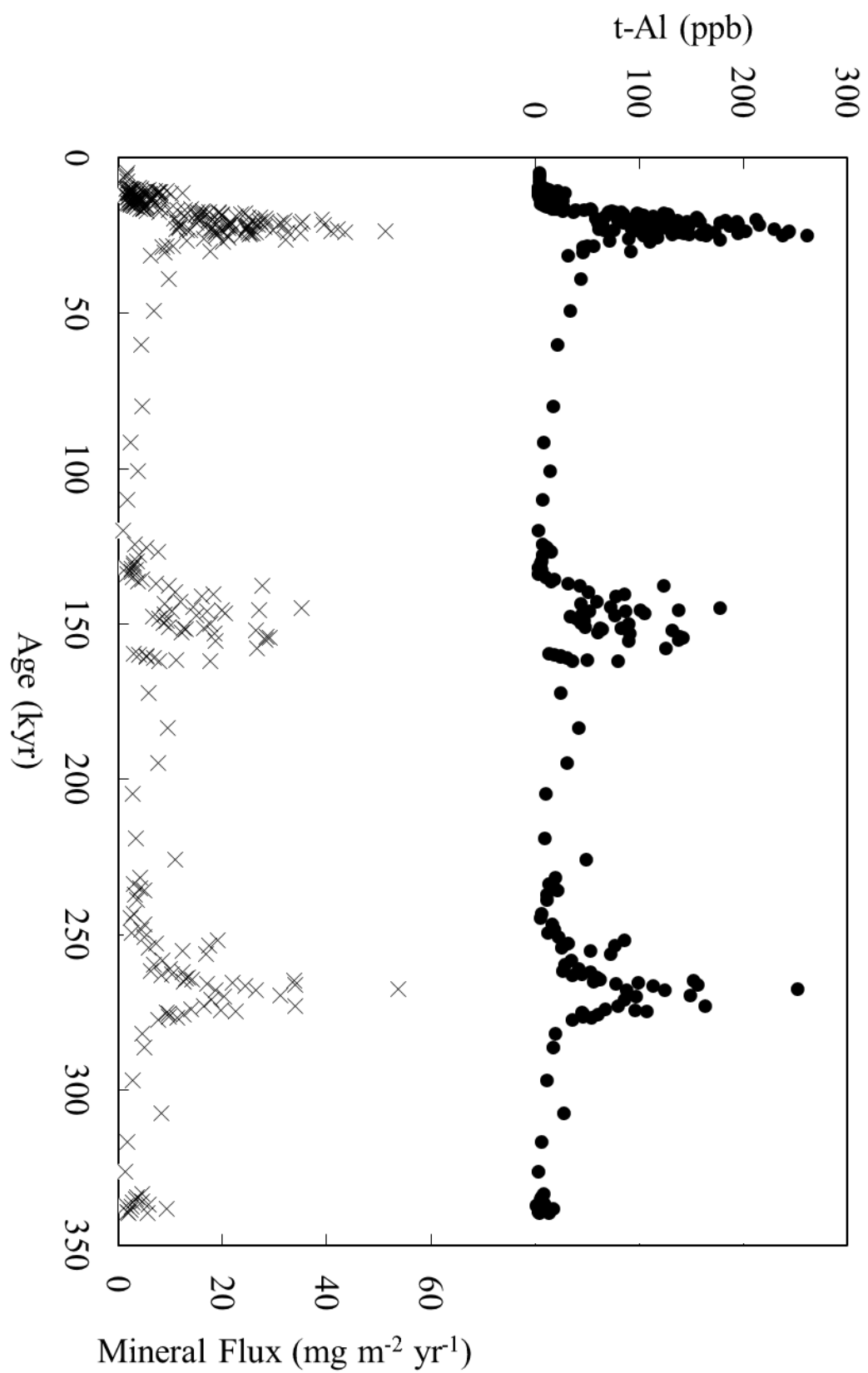


図5 フォームル氷コア中のt-Al (●) および鉱物フラックス (×) の変動 (Sato et al., 2013)

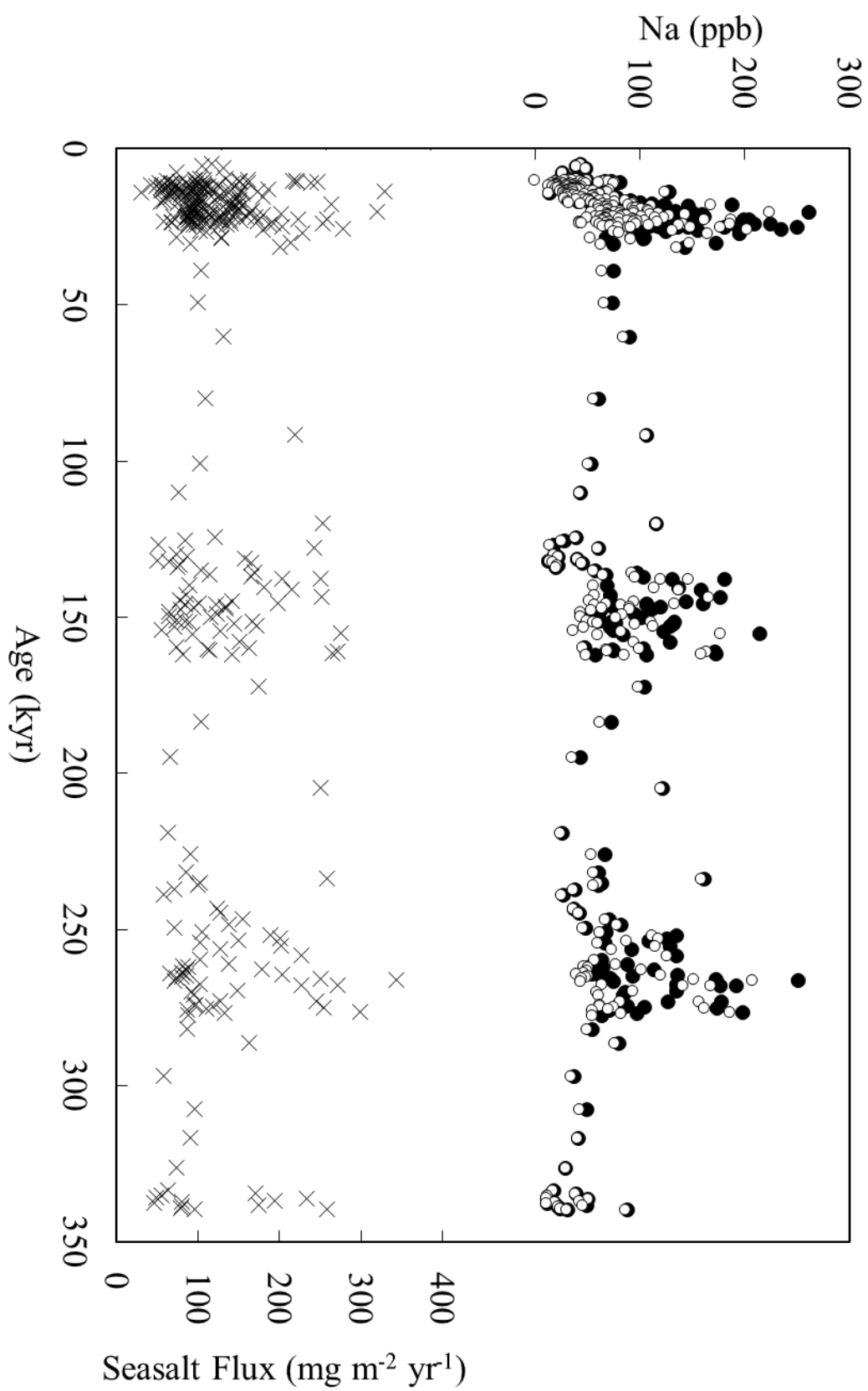


図6 f-for-m-fuji氷コア中の $\text{Na}$  (●)、 $\text{ssNa}$  (○) および海塩フラックス (×) の変動 (Sato et al., 2013)

表2 過去3回の氷期-間氷期サイクルにおけるドームふじ氷コア中の鉱物  
および海塩フラックスの平均 (Sato et al., 2013)

Climatic divisions	Priod kyr	Mineral flux $\pm$ 1s $\text{mg m}^{-2} \text{yr}^{-1}$			Seasalt flux $\pm$ 1s $\text{mg m}^{-2} \text{yr}^{-1}$		
IG1	5 - 14	4.15	$\pm$	2.42	112	$\pm$	54
GM1	15 - 30	19.9	$\pm$	9.9	126	$\pm$	49
IG2	120 - 134	3.22	$\pm$	1.67	115	$\pm$	66
GM2	135 - 149	14.0	$\pm$	8.0	133	$\pm$	55
IG3	235 - 249	3.71	$\pm$	1.03	105	$\pm$	34
GM3	265 - 279	20.2	$\pm$	10.8	155	$\pm$	85
IG <sub>mean</sub>		3.77	$\pm$	2.20	111	$\pm$	54
GM <sub>mean</sub>		18.6	$\pm$	10.1	130	$\pm$	55

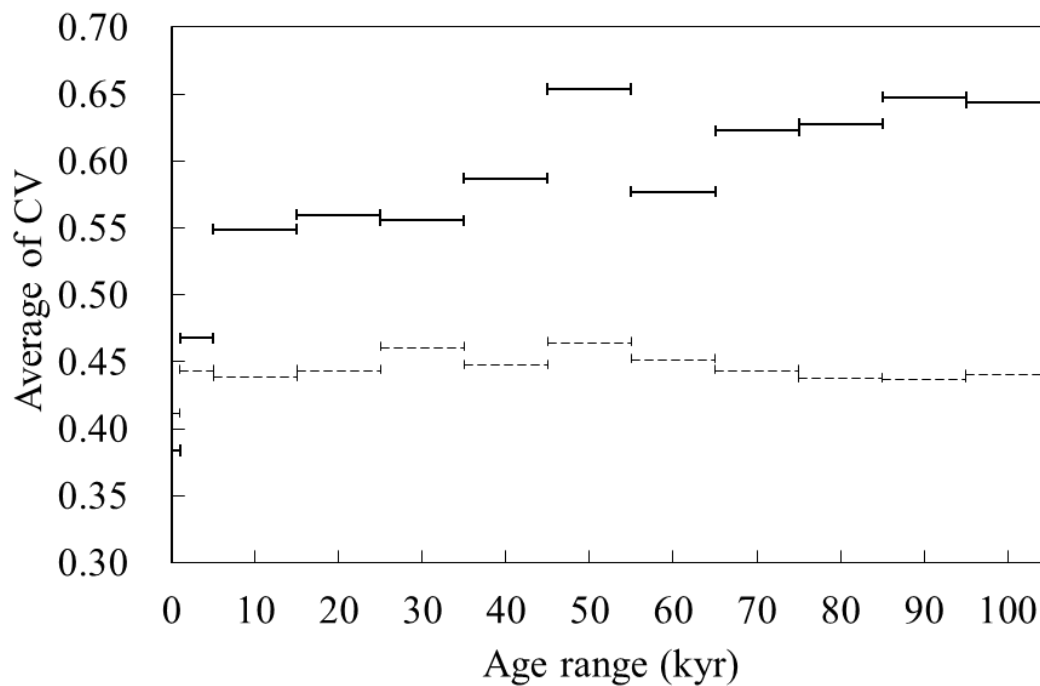


図7 ドームふじ氷コア中における鉱物および海塩フラックスの変動係数 (CV) の平均値。  
図中の実線は鉱物フラックス、破線は海塩フラックスを示す (Sato et al., 2013)

表3 トーラムじ氷コア中金属の平均地殻組成に対する濃縮係数の氷期、間氷期およびACRにおける平均値

Period	EF <sub>cr</sub>									
	Na	Ca	Mg	Ba	Sr	Mn	Fe			
IG <sub>1-4</sub>	18.6 ± 15.5	1.8 ± 1.0	2.7 ± 2.3	4.4 ± 4.3	4.5 ± 4.2	3.4 ± 2.3	1.2 ± 0.9			
GM <sub>1-4</sub>	5.53 ± 4.18	1.3 ± 0.4	1.3 ± 0.5	1.6 ± 0.4	1.7 ± 0.5	1.5 ± 0.4	1.0 ± 0.2			
IG <sub>5-8</sub>	19.8 ± 9.76	1.5 ± 0.7	2.4 ± 0.9	3.3 ± 2.2	1.4 ± 0.4	0.9 ± 0.2	0.8 ± 0.2			
GM <sub>5-7</sub>	7.34 ± 6.04	1.3 ± 0.3	1.4 ± 0.6	1.5 ± 1.0	1.0 ± 0.4	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.2			
IG <sub>mean</sub>	18.8 ± 14.7	1.7 ± 1.0	2.7 ± 2.1	4.1 ± 3.8	3.6 ± 3.8	2.7 ± 2.2	1.1 ± 0.8			
GM <sub>mean</sub>	5.53 ± 4.29	1.3 ± 0.4	1.3 ± 0.5	1.6 ± 0.5	1.7 ± 0.5	1.5 ± 0.4	1.0 ± 0.2			
ACR	15.4 ± 10.6	1.6 ± 1.2	2.0 ± 1.6	5.6 ± 3.4	5.8 ± 4.1	3.2 ± 2.5	0.9 ± 0.3			

表4 ドームふじ氷コア中金属の平均地殻組成に対する濃縮係数の氷期、  
間氷期における平均値

Period	EF <sub>sw</sub>								
	Ca			Mg			Sr		
IG <sub>1-4</sub>	5.0	±	2.0	1.3	±	0.9	4.8	±	3.1
GM <sub>1-4</sub>	14	±	5	2.4	±	0.8	7.6	±	2.7
IG <sub>5-8</sub>	4.2	±	3.2	1.1	±	0.3	1.8	±	1.0
GM <sub>5-7</sub>	11	±	5	2.1	±	0.9	3.9	±	1.8
IG <sub>mean</sub>	4.8	±	2.2	1.3	±	0.8	3.9	±	3.0
GM <sub>mean</sub>	14	±	5	2.4	±	0.8	7.6	±	2.8



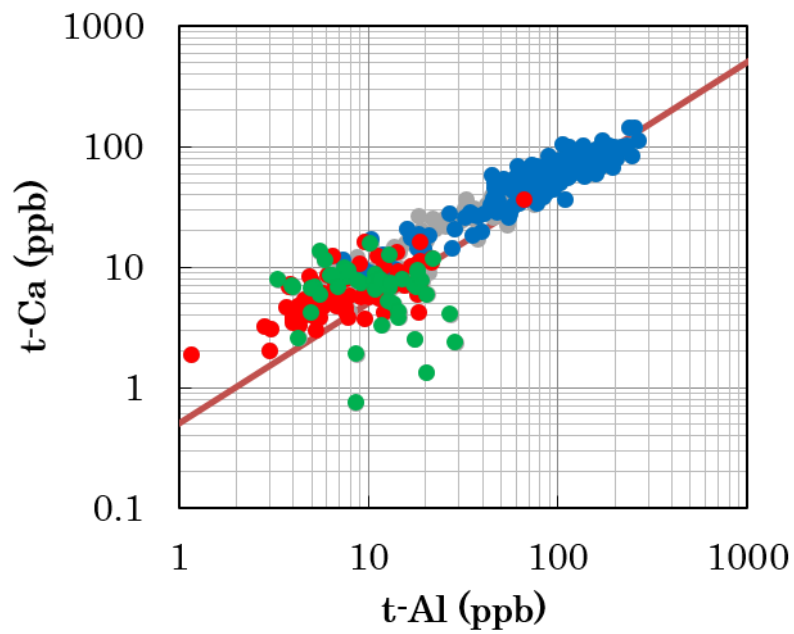


図8 ドームふじ氷コア中のt-Alとt-Caの関係。  
図中●は氷期、●は間氷期、●はACRを示す。

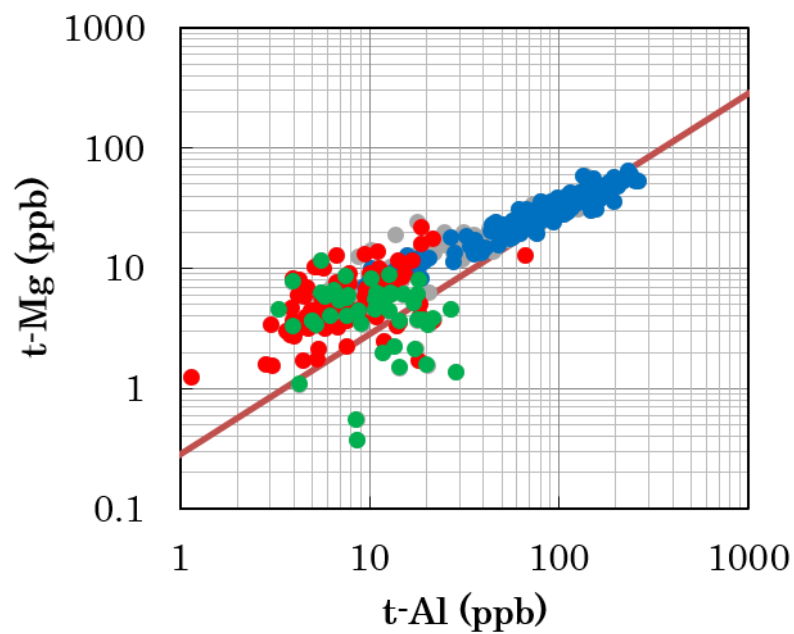


図9 ドームふじ氷コア中のt-Alとt-Mgの関係。  
図中●は氷期、●は間氷期、●はACRを示す。

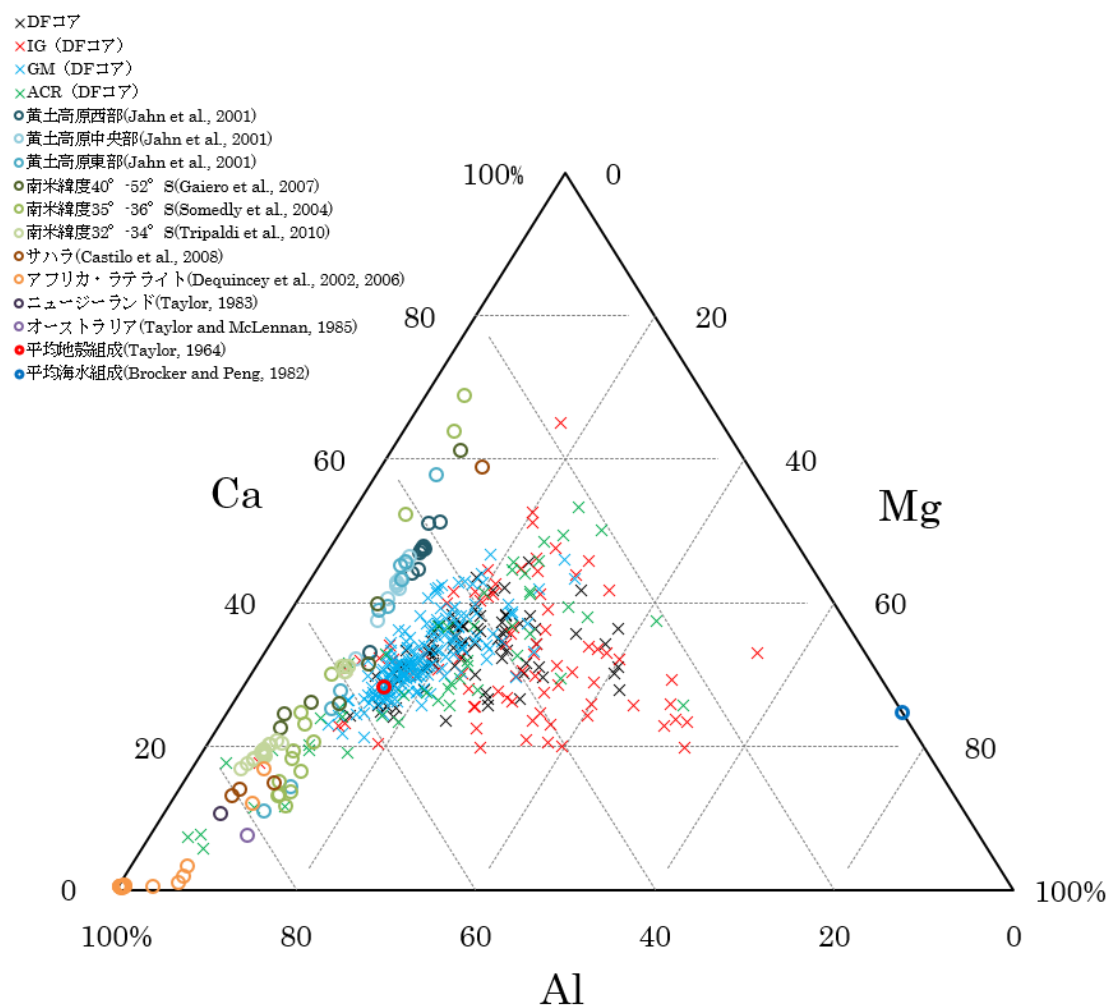


図10 ドームふじ氷コア、各地の土壌、岩石および海水のAl、Ca、Mgの組成

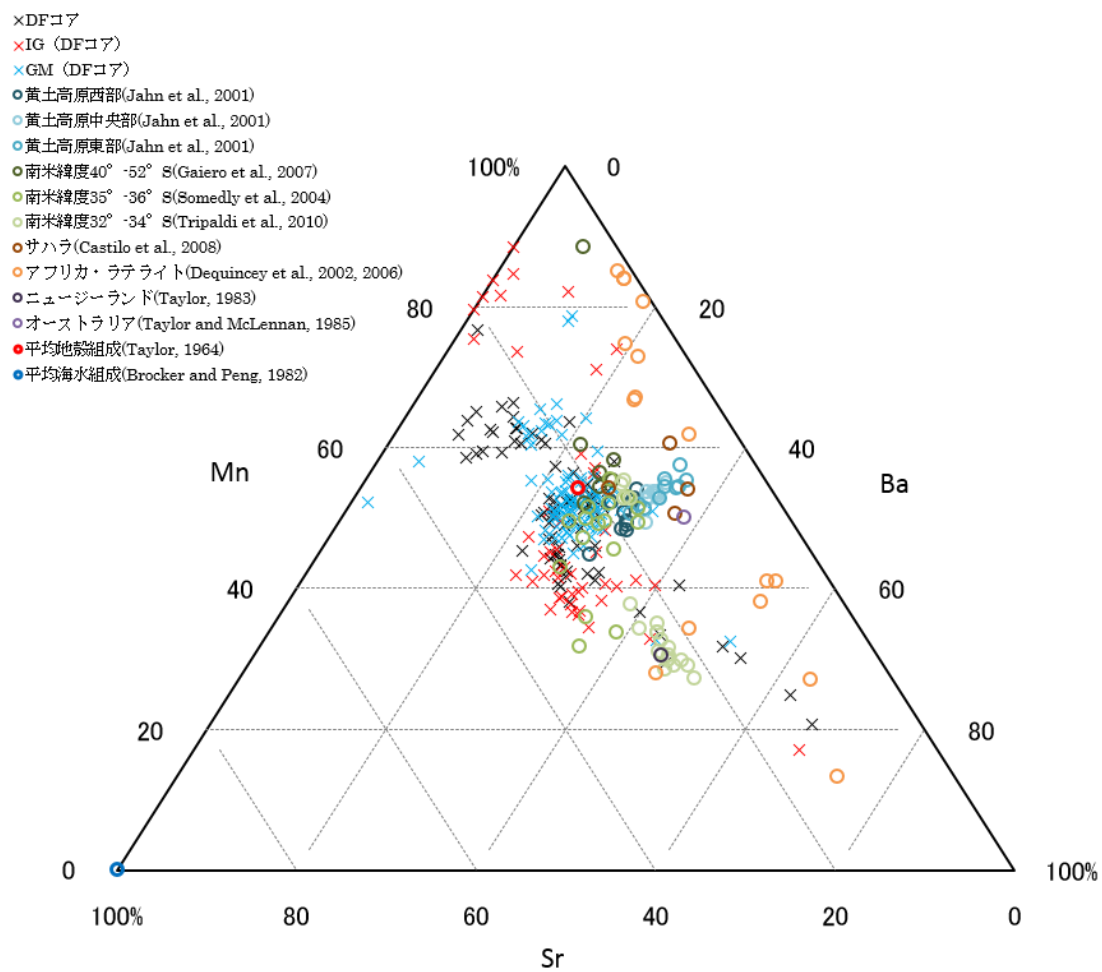


図11 ドームふじ氷コア、各地の土壌、岩石および海水のSr、Mn、Baの組成

## 参考文献

1. Bigler, M., Röthlisberger, R., Lambert, F., Stocker, T. F., & Wagenbach, D. (2006). Aerosol deposited in East Antarctica over the last glacial cycle: Detailed apportionment of continental and sea - salt contributions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **111**. D08205.
2. Bory, A. M., Biscaye, P. E., Svensson, A., & Grousset, F. E. (2002). Seasonal variability in the origin of recent atmospheric mineral dust at NorthGRIP, Greenland. *Earth and Planetary Science Letters*, **196**, 123-134.
3. Bory, A. J. M., Biscaye, P. E., & Grousset, F. E. (2003). Two distinct seasonal Asian source regions for mineral dust deposited in Greenland (NorthGRIP). *Geophysical Research Letters*, **30**, 1167.
4. Broecker, W. S., & Peng, T.-H. (1982). *Tracers in the Sea*, Eldigio Press, New York.
5. Chesworth, W., Dejou, J., & Larroque, P. (1981). The weathering of basalt and relative mobilities of the major elements at Belbex, France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 1235-1243.
6. CLIMAP, P. M. (1976). The surface of the ice-age earth. *Science*, **191**, 1131-1141.
7. Dansgaard, W., Johnsen, S. J., Møller, J., & Langway, C. C. (1969). One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland ice sheet. *Science*, **166**, 377-380.
8. Dansgaard, W., Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Dahl - Jensen, D., Gundestrup, N. S., Hammer, C. U., Hvidberg, C. S., Steffensen, J. P., Sveinbjörnsdottir, A. E., Jouzel, J., & Bond, G. (1993). Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature*, **364**, 218-220.
9. De Angelis, M., Barkov, N. I., & Petrov, V. N. (1987). Aerosol concentrations over the last climatic cycle (160 kyr) from an Antarctic ice core. *Nature*, **325**, 318-321.

10. De Angelis, M., Steffensen, J. P., Legrand, M., Clausen, H., & Hammer, C. (1997). Primary aerosol (sea salt and soil dust) deposited in Greenland ice during the last climatic cycle: Comparison with east Antarctic records. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **102**, 26681-26698.
11. Dome-F Deep Coring Group. (1998). Deep ice-core drilling at Dome Fuji and glaciological studies in East Dronning Maud Land, Antarctica. *Annals of Glaciology*, **27**, 333-337.
12. Dome-F Ice Core Research Group. (1998). Preliminary investigation of palaeoclimate signals recorded in the ice core from Dome Fuji station, east Dronning Maud Land, Antarctica. *Annals of Glaciology*, **27**, 338-342.
13. Dowdeswell, J. A., & White, J. W. C. (1995). Greenland ice core records and rapid climate change. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, **352**, 359-371.
14. Eguchi, K., Uno, I., Yumimoto, K., Takemura, T., Shimizu, A., Sugimoto, N., & Liu, Z. (2009). Trans-pacific dust transport: integrated analysis of NASA/CALIPSO and a global aerosol transport model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 3137-3145.
15. EPICA community members (2004). Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature*, **429**, 623-628.
16. Fischer, H., Siggaard-Andersen, M. L., Ruth, U., Röthlisberger, R., & Wolff, E. (2007a). Glacial/interglacial changes in mineral dust and sea - salt records in polar ice cores: Sources, transport, and deposition. *Reviews of Geophysics*, **45**, RG1002.
17. Fischer, H., Fundel, F., Ruth, U., Twarloh, B., Wegner, A., UdiSti, R., Becagli, S., Castellano, E., Morganti, A., Severi, M., Wolff, E., Littot, G., Rothlisberger, R., Mulvaney, R., Hutterli, M. A., Kaufmann, P., Federer, U., Lambert, F., Bigler, M.,

- Hansson, M., Jonsell, U., de Angelis, M., Boutron, C., Siggaard-Andersen, M.-L., Steffensen, J. P., Barbante, C., Gaspari, V., Gabnelli, P., & Wagenbach, D. (2007b). Reconstruction of millennial changes in dust emission, transport and regional sea ice coverage using the deep EPICA ice cores from the Atlantic and Indian Ocean sector of Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, **260**, 340-354.
18. Foster, G. L., & Vance, D. (2006). Negligible glacial–interglacial variation in continental chemical weathering rates. *Nature*, **444**, 918-921.
  19. Fujii, Y., Kohno, M., Motoyama, H., Matoba, S., Watanabe, O., Fujita, S., Azuma, N., Kikuchi, T., Fukuoka, T., & Suzuki, T. (1999). Tephra layers in the Dome Fuji (Antarctica) deep ice core. *Annals of Glaciology*, **29**, 126-130.
  20. 藤井理行・本山秀明編著. (2011). アイスコア-地球環境のタイムカプセル, 成山堂書店.
  21. Fujita, S., Okuyama, J., Hori, A., & Hondoh, T. (2009). Metamorphism of stratified firn at Dome Fuji, Antarctica: A mechanism for local insolation modulation of gas transport conditions during bubble close off. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, **114**, F03023.
  22. Gabrielli, P., Planchon, F. A., Hong, S., Lee, K. H., Hur, S. D., Barbante, C., Ferraria, C. P., Petita, J. R., Lipenkov, V. Y., Cescon, P., & Boutron, C. F. (2005a). Trace elements in Vostok Antarctic ice during the last four climatic cycles. *Earth and Planetary Science Letters*, **234**, 249-259.
  23. Gabrielli, P., Barbante, C., Boutron, C., Cozzi, G., Gaspari, V., Planchon, F., Ferraro, C., Terutta, C., Hong, S., & Cescon, P. (2005b). Variations in atmospheric trace elements in Dome C (East Antarctica) ice over the last two climatic cycles. *Atmospheric Environment*, **39**, 6420-6429.
  24. Gallet, S., Jahn, B. M., & Torii, M. (1996). Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications. *Chemical*

*geology*, **133**, 67-88.

25. Gaspari, V., Barbante, C., Cozzi, G., Cescon, P., Boutron, C. F., Gabrielli, P., Capodaglio, G., Ferrari, C., Petit, J. R., & Delmonte, B. (2006). Atmospheric iron fluxes over the last deglaciation: Climatic implications. *Geophysical Research Letters*, **33**, L03704.
26. Ghermandi, G., Cecchi, R., Capotosto, M., & Marino, F. (2003). Elemental composition determined by PIXE analysis of the insoluble aerosol particles in EPICA - Dome C ice core samples representing the last 27000 years. *Geophysical research letters*, **30**, 21-76.
27. Goto-Azuma, K. (2008). Millennial-scale climate variability during the past 720,000 years recorded in the Dome Fuji ice core. In *Geophys. Res. Abstr.* **10**, EGU2008-A-02971.
28. Goudie, A. S. (2009). Dust storms: Recent developments. *Journal of Environmental Management*, **90**, 89-94.
29. Gow, A. J., & Williamson, T. (1971). Volcanic ash in the Antarctic ice sheet and its possible climatic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, **13**, 210-218.
30. Gramling, C. (2012). A Tiny Window Opens Into Lake Vostok, While a Vast Continent Awaits. *Science*, **335**, 1302-1302.
31. Hall, J. S., & Wolff, E. W. (1998). Causes of seasonal and daily variations in aerosol sea-salt concentrations at a coastal Antarctic station. *Atmospheric Environment*, **32**, 3669-3677.
32. Hansen, B. L., & Langway Jr, C. C. (1966). Deep core drilling in ice and core analysis at Camp Century, Greenland, 1961-1966. *CRREL Spec. Report*, **126**, 207-208.
33. 原圭一郎. (2003). 南極対流圏のエアロゾル. *エアロゾル研究*, **18**, 200-213.

34. Hara, K., Osada, K., Kido, M., Matsunaga, K., Iwasaka, Y., Hashida, G., & Yamanouchi, T. (2005). Variations of constituents of individual sea - salt particles at Syowa station, Antarctica. *Tellus B*, **57**, 230-246.
35. Hara, K., Osada, K., Kido, M., Hayashi, M., Matsunaga, K., Iwasaka, Y., Yamanouchi, T., Hashida, G., & Fukatsu, T. (2004). Chemistry of sea - salt particles and inorganic halogen species in Antarctic regions: Compositional differences between coastal and inland stations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **109**, D20208.
36. Hong, S., Han, C. H., Hwang, H. J., Soyol-Erdene, T. O., Kang, J. H., Hur, S. D., Burn-Nunes, L. J., Gabrielli, P., Barbante, C., & Boutron, C. F. (2013). Trace elements and Pb isotope records in Dome C (East Antarctica) ice over the past 800,000 years. In *E3S Web of Conferences*, **1**, 23001.
37. Iizuka, Y., Miyake, T., Hirabayashi, M., Suzuki, T., Matoba, S., Motoyama, H., Fujii, Y., & Hondoh, T. (2009). Constituent elements of insoluble and non-volatile particles during the Last Glacial Maximum exhibited in the Dome Fuji (Antarctica) ice core. *Journal of Glaciology*, **55**, 552-562.
38. 今井寛和. (2011MS). 極域氷コアから探るエアロゾル気候変動ードームふじコア中金属測定によるエアロゾル供給源変化の解析ー. 山形大学大学院理工学研究科修士論文.
39. Irino, T., & Tada, R. (2003). High-resolution reconstruction of variation in aeolian dust (Kosa) deposition at ODP site 797, the Japan Sea, during the last 200 ka. *Global and Planetary Change*, **35**, 143-156.
40. Jahn, B. M., Gallet, S., & Han, J. (2001). Geochemistry of the Xining, Xifeng and Jixian sections, Loess Plateau of China: eolian dust provenance and paleosol evolution during the last 140 ka. *Chemical Geology*, **178**, 71-94.
41. Jansen, J. H. F., Kuijpers, A., & Troelstra, S. R. (1986). A mid-Brunhes climatic



- event: Long-term changes in global atmosphere and ocean circulation. *Science*, **232**, 619-622.
42. Johnsen, S. J., Dahl - Jensen, D., Gundestrup, N., Steffensen, J. P., Clausen, H. B., Miller, H., Masson - Delmotte, V., Sveinbjörnsdottir, A. E. & White, J. (2001). Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice - core stations: Camp Century, Dye - 3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP. *Journal of Quaternary Science*, **1**, 299-307.
  43. Kawamura, K., Parrenin, F., Lisiecki, L., Uemura, R., Vimeux, F., Severinghaus, J. P., M., Nakazawa, T., Aoki, S., Jouzel, J., Raymo, M., Matsumoto, K., Nakata, H., Fujii, Y., & Watanabe, O. (2007). Northern Hemisphere forcing of climatic cycles in Antarctica over the past 360,000 years. *Nature*, **448**, 912-916.
  44. Kjær, H. A., Svensson, A., Vallelonga, P., Kettner, E., Schüpbach, S., Bigler, M., Steffensen, J. P., & Hansson, M. E. (2011). First continuous phosphate record from Greenland ice cores. *Climate of the Past Discussions*, **7**, 3959-3989.
  45. Kyle, P. R., Jezek, P. A., Mosley-Thompson, E., & Thompson, L. G. (1981). Tephra layers in the Byrd Station ice core and the Dome C ice core, Antarctica and their climatic importance. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **11**, 29-39.
  46. Lambert, F., Delmonte, B., Petit, J. R., Bigler, M., Kaufmann, P. R., Hutterli, M. A., Stocker, T. F., Ruth, U., Steffensen, J. P., & Maggi, V. (2008). Dust-climate couplings over the past 800,000 years from the EPICA Dome C ice core. *Nature*, **452**, 616-619.
  47. Lambert, F., Bigler, M., Steffensen, J. P., Hutterli, M., & Fischer, H. (2012). Centennial mineral dust variability in high-resolution ice core data from Dome C, Antarctica. *Climate of the Past*, **8**, 609-623.
  48. Liang, L., Sun, Y., Beets, C. J., Prins, M. A., Wu, F., & Vandenberghe, J. (2013). Impacts of grain size sorting and chemical weathering on the geochemistry of

- Jingyuan loess in the northwestern Chinese Loess Plateau. *Journal of Asian Earth Sciences*, **69**, 177-184.
49. Liu, Z., Trentesaux, A., Clemens, S. C., Colin, C., Wang, P., Huang, B., & Boulay, S. (2003). Clay mineral assemblages in the northern South China Sea: implications for East Asian monsoon evolution over the past 2 million years. *Marine Geology*, **201**, 133-146.
  50. Maher, B. A., & Dennis, P. F. (2001). Evidence against dust-mediated control of glacial–interglacial changes in atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature*, **411**, 176-180.
  51. Maher, B. A., Prospero, J. M., Mackie, D., Gaiero, D., Hesse, P. P., & Balkanski, Y. (2010). Global connections between aeolian dust, climate and ocean biogeochemistry at the present day and at the last glacial maximum. *Earth-Science Reviews*, **99**, 61-97.
  52. Marino, F., Maggi, V., Delmonte, B., Ghermandi, G., & Petit, J. R. (2004). Elemental composition (Si, Fe, Ti) of atmospheric dust over the last 220 kyr from the EPICA ice core (Dome C, Antarctica). *Annals of glaciology*, **39**, 110-118.
  53. Marteel, A., Boutron, C. F., Barbante, C., Gabrielli, P., Cozzi, G., Gaspari, V., Cescon, P., Ferrari, C. P., Dommergue, A., Rosman, K., Hong, S., & Hur, S. D. (2008). Changes in atmospheric heavy metals and metalloids in Dome C (East Antarctica) ice back to 672.0 kyr BP (Marine Isotopic Stages 16.2). *Earth and Planetary Science Letters*, **272**, 579-590.
  54. Marteel, A., Gaspari, V., Boutron, C. F., Barbante, C., Gabrielli, P., Cescon, P., Cozzi, G., Ferrari, C. P., Dommergue, A., Rosman, K., Hong, S., & Hur, S. D., (2009). Climate-related variations in crustal trace elements in Dome C (East Antarctica) ice during the past 672 kyr. *Climatic change*, **92**, 191-211.
  55. Martin, J. H. (1990). Glacial - interglacial CO<sub>2</sub> change: The iron hypothesis.

*Paleoceanography*, **5**, 1-13.

56. Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Landais, A., Stievenard, M., Johnsen, S. J., White, J. W. C., White, M., Wetner, A., Sveinbjornsdottir, K., & Fuhrer, K. (2005). GRIP deuterium excess reveals rapid and orbital-scale changes in Greenland moisture origin. *Science*, **309**, 118-121.
57. 的場澄人. (1998). 氷コア中の微量金属元素の定量法の開発と金属元素から見たスバルバルの環境変動. 総合研究大学院大学数物科学研究科博士論文.
58. Mayewski, P. A., Meeker, L. D., Whitlow, S., Twickler, M. S., Morrison, M. C., Bloomfield, P., Bond, G. C., Alley, R. B., Gow, A. J., Grootes, P. M., Meese, D. A., Ram, M., Taylor, K. C., & Wumkes, W. (1994). Changes in atmospheric circulation and ocean ice cover over the North Atlantic during the last 41,000 years. *Science*, **263**, 1747-1751.
59. Merrill, J. T., Uematsu, M., & Bleck, R. (1989). Meteorological analysis of long range transport of mineral aerosols over the North Pacific. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **94**, 8584-8598.
60. McKendry, I. G., Hacker, J. P., Stull, R., Sakiyama, S., Mignacca, D., & Reid, K. (2001). Long - range transport of Asian dust to the Lower Fraser Valley, British Columbia, Canada. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **106**, 18361-18370.
61. Motoyama, H. (2007). The second deep ice coring project at Dome Fuji, Antarctica. *Scientific Drilling*, **5**, 41-43.
62. Motoyama, H. Dome Fuji Ice Core Project Members. (2007). A new 3035.22 m deep ice core at Dome Fuji, Antarctica and reconstruction of global climate and environmental change over past 720kyr. *Eos*, **88**, Fall Meet. Suppl. [Abstr. C51A-0076]

63. 長田和雄, 西尾文彦, & 樋口敬二. (1988). 海氷上積雪および飛雪に含まれる海塩. *南極資料*, **32**, 17-24.
64. Narcisi, B., Petit, J. R., Delmonte, B., Basile-Doelsch, I., & Maggi, V. (2005). Characteristics and sources of tephra layers in the EPICA-Dome C ice record (East Antarctica): implications for past atmospheric circulation and ice core stratigraphic correlations. *Earth and Planetary Science Letters*, **239**, 253-265.
65. North Greenland Ice Core Project member. (2004). High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. *Nature*, **431**, 147-151.
66. Oba, T., & Pedersen, T. F. (1999). Paleoclimatic significance of eolian carbonates supplied to the Japan Sea during the last glacial maximum. *Paleoceanography*, **14**, 34-41.
67. Ohno, H., Igarashi, M., & Hondoh, T. (2005). Salt inclusions in polar ice core: Location and chemical form of water-soluble impurities. *Earth and Planetary Science Letters*, **232**, 171-178.
68. Palchan, D., Stein, M., Almogi-Labin, A., Erel, Y., & Goldstein, S. L. (2013). Dust transport and synoptic conditions over the Sahara–Arabia deserts during the MIS6/5 and 2/1 transitions from grain-size, chemical and isotopic properties of Red Sea cores. *Earth and Planetary Science Letters*, **382**, 125-139.
69. Peter, W. (1988). *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press, London.
70. Petit, J. R., Briat, M., & Royer, A. (1981). Ice age aerosol content from East Antarctic ice core samples and past wind strength. *Nature*, **293**, 391-394.
71. Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J. M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. Y., Lorius, C., Pepin, L., Ritz, C., Saltzman, E., &

- Stievenard, M. (1999). Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, **399**, 429-436.
72. Prospero, J. M., Uematsu, M. & Savoie, D. L. (1989). Mineral Aerosol Transport to the Pacific Ocean. In Duce, R. A. (Eds.) *Chemical oceanography*, **10**, Academic Press, New York, 188-218.
73. Ram, M., & Koenig, G. (1997). Continuous dust concentration profile of pre - Holocene ice from the Greenland Ice Sheet Project 2 ice core: Dust stadials, interstadials, and the Eemian. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **102**, 26641-26648.
74. Ram, M., Gayley, R. I., & Petit, J. R. (1988). Insoluble particles in Antarctic ice: background aerosol size distribution and diatom concentration. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **93**, 8378-8382.
75. Rankin, A. M., Auld, V., & Wolff, E. W. (2000). Frost flowers as a source of fractionated sea salt aerosol in the polar regions. *Geophysical Research Letters*, **27**, 3469-3472.
76. Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Svensson, A. M., Steffensen, J. P., Vinther, B. M., Clausen, H. B., Siggaard-Andersen, M.-L., Johnsen, S. J., Larsen, L. B., Dahl - Jensen, D., Bigler, M., Röthlisberger, R., Fischer, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M. E., & Ruth, U. (2006). A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **111**, D06102.
77. Rea, D. K. (1994). The paleoclimatic record provided by eolian deposition in the deep sea: The geologic history of wind. *Reviews of Geophysics*, **32**, 159-195.
78. Reader, M. C., Fung, I., & McFarlane, N. (1999). The mineral dust aerosol cycle during the Last Glacial Maximum. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **104**, 9381-9398.

79. Rhodes, R. H., Baker, J. A., Millet, M. A., & Bertler, N. A. (2011). Experimental investigation of the effects of mineral dust on the reproducibility and accuracy of ice core trace element analyses. *Chemical Geology*, **286**, 207-221.
80. 佐藤弘康. (2009MS). ドームふじ深層氷コアから復元した過去 34 万年のエアロゾル気候変動. 山形大学大学院理工学研究科修士論文.
81. Sato, H., Suzuki, T., Hirabayashi, M., Iizuka, Y., Motoyama, H., & Fujii, Y. (2013). Mineral and Sea-Salt Aerosol Fluxes over the Last 340 kyr Reconstructed from the Total Concentration of Al and Na in the Dome Fuji Ice Core. *Atmospheric and Climate Sciences*, **3**, 186 -192.
82. Schüpbach, S., Federer, U., Kaufmann, P. R., Albani, S., Barbante, C., Stocker, T. F., & Fischer, H. (2013). High-resolution mineral dust and sea ice proxy records from the Talos Dome ice core. *Climate of the Past*, **9**, 2789-2807.
83. Shackleton, N. J., & Opdyke, N. D. (1973). Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of Equatorial Pacific core V28-238: Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 10<sup>5</sup> year and 10<sup>6</sup> year scale. *Quaternary research*, **3**, 39-55.
84. Shaw, G. E. (1980). Transport of Asian desert aerosol to the Hawaiian Islands. *Journal of Applied Meteorology*, **19**, 1254-1259.
85. Showstack, R. (2012). Scientists provide perspectives as drilling reaches subglacial Antarctic Lake Vostok. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, **93**, 80-81.
86. Siggaard-Andersen, M. L., Gabrielli, P., Steffensen, J. P., Strömfeldt, T., Barbante, C., Boutron, C., Fischer, H. & Miller, H. (2007). Soluble and insoluble lithium dust in the EPICA DomeC ice core—Implications for changes of the East Antarctic dust provenance during the recent glacial–interglacial transition. *Earth and planetary science letters*, **258**, 32-43.
87. Solomon, S. (Ed.). (2007). *Climate change 2007-the physical science basis: Working*

*group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC* (Vol. 4). Cambridge University Press.

88. Steffensen, J. P. (1997). The size distribution of microparticles from selected segments of the Greenland Ice Core Project ice core representing different climatic periods. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **102**, 26755-26763.
89. Steffensen, J. P., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Fischer, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M., Jhonsen, S. J., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Popp, T., Rasmussen, S. O., Rothlisberger, R., Ruth, U., Stauffer, B., Siggaard-Andersen, M.-L., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Svensson, A., & White, J. W. (2008). High-resolution Greenland ice core data show abrupt climate change happens in few years. *Science*, **321**, 680-684.
90. Suganuma, Y., Yamazaki, T., & Kanamatsu, T. (2009). South Asian monsoon variability during the past 800kyr revealed by rock magnetic proxies. *Quaternary science reviews*, **28**, 926-938.
91. Suzuki, T., & Sensui, M. (1991). Application of the microwave acid digestion method to the decomposition of rock samples. *Analytica chimica acta*, **245**, 43-48.
92. Svensson, A., Biscaye, P. E., & Grousset, F. E. (2000). Characterization of late glacial continental dust in the Greenland Ice Core Project ice core. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **105**, 4637-4656.
93. Takahashi, Y., Higashi, M., Furukawa, T., & Mitsunobu, S. (2011). Change of iron species and iron solubility in Asian dust during the long-range transport from western China to Japan. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**, 11237-11252.
94. Taylor, S. R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **28**, 1273-1285.
95. Tegen, I., Lacis, A. A., & Fung, I. (1996). The influence on climate forcing of mineral

- aerosols from disturbed soils. *Nature*, **380**, 419-422.
96. Terashima, S., Imai, N., Ikehara, K., Katayama, H., Okai, T., Mikoshiba-Ujiie, M., Ohta, A., & Kubota, R. (2008). Variation of elemental concentration of river and marine sediments according to the grain size classification. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, **59**, 439-459.
  97. Traversi, R., Barbante, C., Gaspari, V., Fattori, I., Largiuni, O., Magaldi, L., & Udisti, R. (2004). Aluminium and iron record for the last 28 kyr derived from the Antarctic EDC96 ice core using new CFA methods. *Annals of Glaciology*, **39**, 300-306.
  98. Uno, I., Eguchi, K., Yumimoto, K., Takemura, T., Shimizu, A., Uematsu, M., Liu, Z., Wang, Z., Hara, Y., & Sugimoto, N. (2009). Asian dust transported one full circuit around the globe. *Nature Geoscience*, **2**, 557-560.
  99. Wagenbach, D., Ducroz, F., Mulvaney, R., Keck, L., Minikin, A., Legrand, M., Hall, J. S., & Wolff, E. W. (1998). Sea - salt aerosol in coastal Antarctic regions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **103**, 10961-10974.
  100. 渡辺興亜, 藤井理行, & 神山孝吉. (2002). 南極氷床, ドームふじコアから読む地球気候・環境変動. *地学雑誌*, **111**, 856-867.
  101. Watanabe, O., Jouzel, J., Johnsen, S., Parrenin, F., Shoji, H., & Yoshida, N. (2003). Homogeneous climate variability across East Antarctica over the past three glacial cycles. *Nature*, **422**, 509-512.
  102. Wolff, E. W., Fischer, H., Fundel, F., Ruth, U., Twarloh, B., Littot, G. C., Mulvaney, R., Rothlisberger, R., de Angelis, M., Boutron, C. F., Hansson, M., Jonsell, U., Hutterli, M. A., Lambert, F., Kaufmann, P., Stauffer, B., Stocker, T. F., Steffensen, J. P., Bigler, M., Siggaard-Andersen, M. L., Udisti, R., Becagli, S., Castellano, E., Severi, M., Wagenbach, D., Barbante, C., Gabrielli, P., & Gaspari, V. (2006).



- Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. *Nature*, 440, 491-496.
103. Xiong, S., Ding, Z., Zhu, Y., Zhou, R., & Lu, H. (2010). A~ 6Ma chemical weathering history, the grain size dependence of chemical weathering intensity, and its implications for provenance change of the Chinese loess–red clay deposit. *Quaternary Science Reviews*, **29**, 1911-1922.
104. Yang, S., Ding, F., & Ding, Z. (2006). Pleistocene chemical weathering history of Asian arid and semi-arid regions recorded in loess deposits of China and Tajikistan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 1695-1709.
105. Yin, Q. Z., & Berger, A. (2010). Insolation and CO<sub>2</sub> contribution to the interglacial climate before and after the Mid-Brunhes Event. *Nature Geoscience*, **3**, 243-246.

## 謝辞

本研究においては、学部生時代からの長きにわたりご指導いただきました鈴木利孝教授に深く感謝いたします。至らぬ点があり多々ご迷惑をおかけしましたが、在学期間中に得られた多くのことは、私の人生において今後の大きな糧になるものと疑いありません。重ね重ね感謝いたします。

本研究を進めるにあたり国立極地研究所の藤井理行特任教授、本山秀明教授、北海道大学の飯塚芳徳助教には様々なご指導、ご助言を頂きました。また、本研究で行った化学分析に関して国立極地研究所の平林幹啓特任助手には特にお世話になりました。深く感謝いたします。

本研究に用いた実験データはこれまで研究室に在籍しドームふじ氷コアの研究に関わった先輩、後輩そして同期の多くの努力があって得られたものです。氏名については省略させていただきますが、皆様に感謝いたします。特に今井寛和修士、小室悠紀修士には研究に関する議論をはじめとして大変お世話になりました。重ねて感謝いたします。

また、本研究では日本の南極地域観測隊によって掘削された氷コアを試料に用いました。このような研究の機会を得るにあたり、掘削に関わった皆様と歴史ある日本の南極観測事業に感謝いたします。

最後に、社会人学生として再び大学で学ぶことを快く認めて頂きました株式会社マリン・ワーク・ジャパンの上司である柴田冬樹室長をはじめ、所属部署の皆様のご理解とご支援に感謝いたします。